

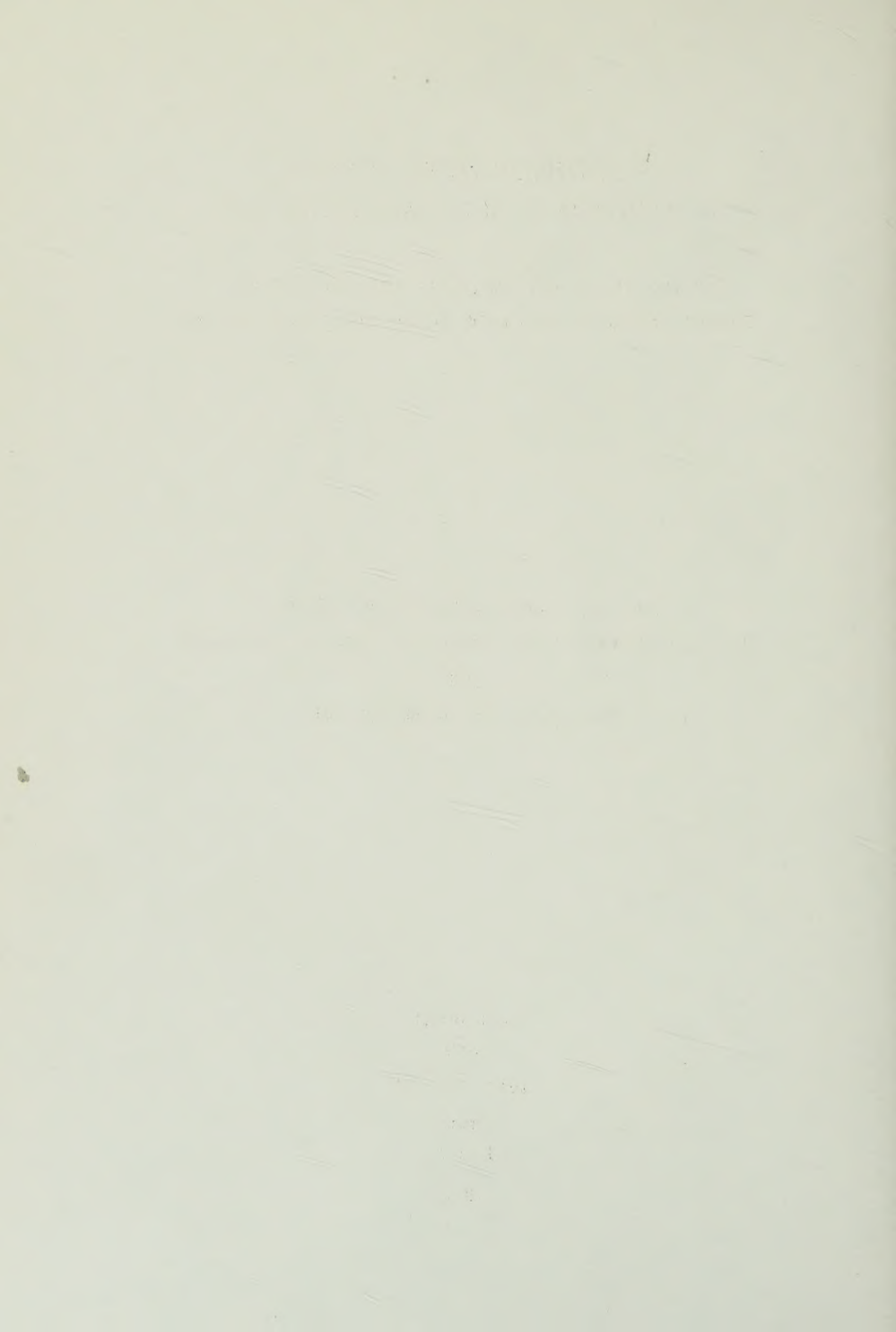
ADSORPTIONSZUSTÄNDE IM SYSTEM NICKEL/WASSERSTOFF

**Adsorptionswärmen, Desorptionswärmen,
Desorptionsspektren und Widerstandsänderungen**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

vorgelegt
von
Gerd Fisch
aus
Essen
1970





ADSORPTIONSZUSTÄNDE IM SYSTEM NICKEL/WASSERSTOFF

**Adsorptionswärmen, Desorptionswärmen,
Desorptionsspektren und Widerstandsänderungen**

**Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades**

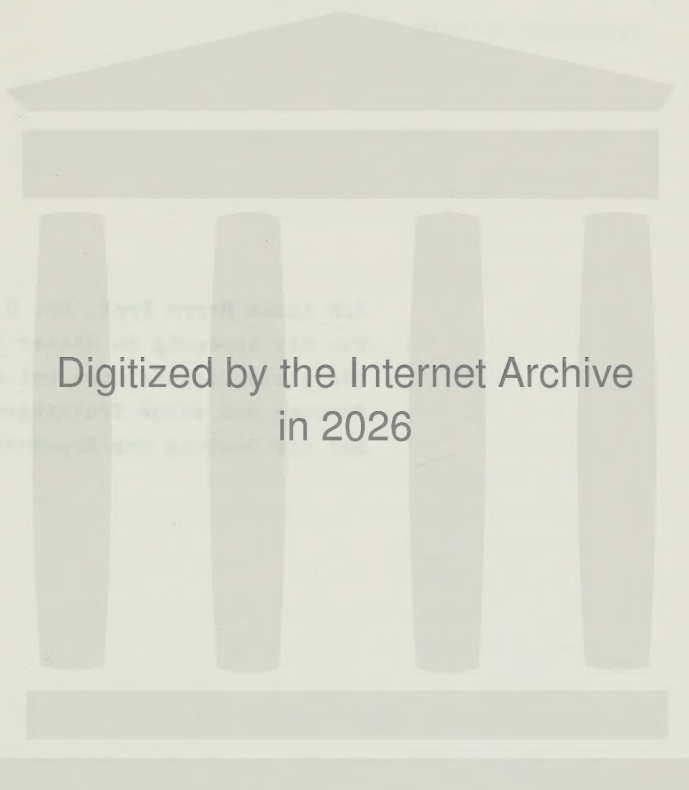
**vorgelegt
von
Gerd Fisch
aus
Essen
1970**

Als Dissertation genehmigt von der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg



Tag der mündlichen Prüfung: 31. 7. 1970

Dekan: Prof. Dr. F. Tichy
Referent: Prof. Dr. G. Wedler
Korreferent: Prof. Dr. W. Jaenicke



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Die vorliegende Arbeit wurde in der Zeit von
November 1967 bis Mai 1970 im Institut für
Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-
Nürnberg unter Anleitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler
ausgeführt.

Ich danke Herrn Prof. Dr. G. Wedler
für die Anregung zu dieser Arbeit,
für viele Diskussionen bei der Durch-
führung und seine fruchtbare Kritik
bei der Deutung der Ergebnisse

I pass with relief from the tossing sea
of Cause and Theory to the firm ground
of Result and Fact

Winston Churchill

Inhaltsverzeichnis

Literaturverzeichnis	6
1. Einleitung	10
2. Versuchsanordnung	12
2.1. Ultra-Hochvakuum-Apparatur	12
2.2. Das Kalorimeter	14
2.3. Elektrische Registriereinrichtungen	17
2.3.1. Temperaturmessung	17
2.3.2. Widerstandsmessung	17
2.3.3. Druckmessung	20
2.4. Massenspektrometrische Messungen	21
2.5. Durchführung der Messungen	21
2.5.1. Aufnahme von Desorptionsspektren	23
2.5.2. Temperaturbäder	23
2.6. Bestimmung der Adsorptions- und Desorptions- wärmen	24
2.6.1. Eichung des Kalorimeters	24
2.6.2. Empfindlichkeit des Kalorimeters	25
2.6.3. Ermittlung der Adsorptions- und Desorptions- wärmen	25
3. Versuchsergebnisse und Diskussion	27
3.1. Isotopieeffekt in der Adsorptionswärme im System Ni-H ₂ /D ₂	27
3.1.1. Meßergebnisse	27
3.1.2. Energiebetrachtung der D ₂ /H ₂ -Adsorption	28
3.2. Adsorptionswärmen im System Ni/H ₂ bei 273°K und ihre Schichtdickenabhängigkeit	33
3.3. Adsorptionswärme und Widerstandsänderung bei 178°K und Diskussion der Temperaturabhängig- keit	44
3.4. Widerstandsänderung als Folge der Adsorption bei 373°K	48
4. Thermische Desorption und Desorptionsspektren	48
4.1. Theoretische Grundlagen	51
4.2. Meßergebnisse und ihre Diskussion	55
4.3. Desorptionswärmen und Widerstand bei der Desorption	68

5.	Zusammenstellung der bisher gefundenen experimentellen Ergebnisse im System Ni/H ₂	71
6.	Deutung des Chemisorptionszustandes des Wasserstoffs am Nickel	78
6.1.	Deutung des unterschiedlichen Verlaufs der Adsorptionswärmen bei 77°K und bei 273°K	79
6.2.	Zum Problem: Höhere Adsorptionswärme - niedrigere Aktivierungsenergie für die Desorption des β_1 -Zustandes gegenüber dem β_2 -Zustand	84
6.3.	Vergleich mit LEED-Untersuchungen	86
7.	Zusammenfassung	88

Literaturverzeichnis

- (1) P.M. Gundry und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 52, 1609 (1956)
- (2) P.M. Gundry und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 53, 218 (1957)
- (3) R. Suhrmann, Y. Mizushima, A. Hermann und G. Wedler
Z. physik. Chem. NF 20, 332 (1959)
- (4) W.A. Crossland und J. Pritchard
Surf. Sci. 2, 217 (1964)
- (5) R. Culver, J. Pritchard und F.C. Tompkins
Z. Elektrochem. 63, 741 (1959)
- (6) J.C.P. Mignolet
Disc. Faraday Soc. 8, 105 (1950)
- (7) Y. Mizushima
J. Physic. Soc. Japan 15, 1614 (1960)
- (8) W.M.H. Sachtler und G.H.J. Dorgelo
Bull. Soc. Chim. Belg. 67, 465 (1958)
- (9) V. Ponec und Z. Knor
Coll. Czech. Chem. Comm. 25, 2913 (1960)
- (10) G. Wedler, F.J. Bröcker und G. Santelmann
im Druck
- (11) O. Beeck, W.A. Cole und A. Wheeler
Disc. Faraday Soc. 8, 314 (1950)
- (12) D.F. Klemperer und F.S. Stone
Proc. Roy. Soc. A 243, 375 (1957)
- (13) M. Wahba und C. Kemball
Trans. Faraday Soc. 49, 1351 (1953)
- (14) D. Brennan und F.H. Hayes
Trans. Faraday Soc. 60, 589 (1964)
- (15) F.J. Bröcker und G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41, 87 (1966)
- (16) G. Santelmann
Dissertation, Hannover 1968
- (17) R. Suhrmann, G. Wedler und R. Gerdes
Z. Naturforschung 18a, 1208, 1211 (1963)
- (18) G. Wedler und P. Wissmann
Z. Naturforschung 23a, 1537, 1544 (1968)

- (19) H. Strothenk
Dissertation, Hannover 1965
- (20) G. Wedler und H. Strothenk
Ber. Bunsengesellschaft physikal. Chem. 70, 214
(1966)
- (21) G. Wedler
Z. physikal. Chem. NF 24, 73 (1960)
- (22) F. Hennig
Temperaturmessung, Braunschweig 95 (1915)
- (23) G. Wedler
Adsorption, Verlag Chemie, Weinheim, Bergstr. 1970
- (24) G. Wedler, G. Fisch und H. Papp
Ber. Bunsengesellschaft physikal. Chem.
74, 176 (1970)
- (25) R. Suhrmann, H.J. Busse und G. Wedler
Z. Phys. Chem. NF 47, 1 (1965)
- (26) P.M. Gundry
Actes du 2^e Congrès International de Catalyse,
Paris Vol. 1, 1083 (1961)
- (27) F.J. Bröcker
Unveröffentlichte Arbeiten, Hannover 1967
- (28) F.J. Bröcker
Dissertation, Hannover 1967
- (29) G. Schroll
Diplomarbeit, Erlangen 1970
- (30) Ulich-Jost
Kurzes Lehrbuch der phys. Chemie, Darmstadt
371, (1966)
- (31) Ch. W lfing
Dissertation, Hannover 1967
- (32) S. Cerny und V. Ponec in
Catalysis Reviews, vol. 2, p. 249, New York 1969
- (33) D. Brennan, D.O. Hayward und B.M.W. Trapnell
Proc. Roy. Soc. A 256, 81 (1960)
- (34) G. Martin, B. Imelik und M. Prettre
J. Chim. Phys. 66, 1682 (1969)
- (35) G. Martin
Private Mitteilung, 1970

- (36) G. Ertl
Private Mitteilung, 1970
- (37) R. Suhrmann und G. Wedler
Z. Elektrochem. Ber. Bunsen Ges. phys. Chem.
63, 750 (1959)
- (38) R. Wortman, R. Gomer und R. Lundy
J. Chem. Phys. 27, 1099 (1957)
- (39) Y. Mizushima, J. Phys. Soc. Japan 15, 1617 (1960)
- (40) vergl. z. B.
R.S. Hansen und V.J. Mimeault in
Experimental Methods in Catalytic Research,
New York 1968, p. 217
oder G. Ehrlich in
Advances in Catalysis 14, 255 (1963)
- (41) V.I. Yakerson
Bull. Acad. Sci. USSR Div. Chem. Sci. 199 (1967)
- (42) W.I. Sawtschenko und G.K. Boreskow
Kinetika i Kataliz 9, 143 (1968)
- (43) J. Völter
Vortrag auf dem 4. Internationalen Katalyse-
kongress, Moskau 1968
- (44) T.A. Delchar und F.C. Tompkins
Trans. Faraday Soc. 64, 1915 (1968)
- (45) J. Horiuti und T. Toya in
Solid State Surface Science, New York 1969
vol. 1, p. 1
- (46) D.O. Hayward, N. Taylor und F.C. Tompkins
Disc. Faraday Soc. 41, 75 (1966)
- (47) G.J. Dooley III und T.W. Haas
J. Chem. Phys. 52, 993 (1970)
- (48) J.W. May und L.H. Germer in
The Structure and Chemistry of Solid Surfaces,
New York 1968, 51-1
- (49) R. Baudoing und R.M. Stern
Surf. Sci. 10, 393 (1968)
- (50) T.B. Grimley
Proc. Phys. Soc. (London) 90, 751 (1967)
- (51) T.B. Grimley
Surf. Sci. 14, 395 (1969)

- (52) P. Wissmann
im Druck
- (53) D. Brennan
Disc. Faraday Soc. 41, 106 (1966)
- (54) S. Cerny
Disc. Faraday Soc. 41, 102 (1966)
- (55) G. Wedler
Disc. Faraday Soc. 41, 104 (1966)
- (56) J.K. Roberts
Proc. Cambridge Phil. Soc. 34, 399 (1938)
- (57) D. Borgmann
Diplomarbeit, Erlangen 1970

1. Einleitung

Hinter jeder katalytischen Forschung steht als letztliches Ziel, katalytische Eigenschaften vorhersagen zu können.

Zum Verständnis der Eigenschaften des Nickels als Hydrierungskatalysator ist eine genaue Kenntnis der Bindungsverhältnisse des Wasserstoffs am Nickel notwendige Voraussetzung.

Zur Klärung der anstehenden Fragen sind eine Reihe von Anstrengungen unternommen worden. Besonders geeignet sind Untersuchungen an im Ultra-Hoch-Vakuum aufgedampften Filmen.

Die wichtigsten davon seien im folgenden erwähnt: Volumetrische Messungen (1,2) dienen zur Bestimmung der Adsorptionsisothermen und der Kinetik der Adsorption. Aussagen über den Polarisationszustand des Wasserstoffs am Nickel lieferten Austrittspotential-(3), Oberflächenpotential-(4,5) und Kontaktpotentialmessungen (6). Die Änderung des elektrischen Widerstandes (3,7,8,9,10) wurde vor allem zur Charakterisierung des Adsorptionssystems verwendet. Ferner vermittelten kalorimetrische Messungen (11,12,13,14,15) Einblicke in die Stärke der Chemisorptionsbindung.

H_2/D_2 -Austauschversuche (16,26) beschäftigten sich mit der Temperaturabhängigkeit der Austauschbarkeit und Beweglichkeit der Sorptionsphase. Die strukturelle Beschaffenheit der Filme wurde durch elektronenmikroskopische (17) und röntgenographische Verfahren (18) geklärt.

Alle diese Untersuchungen haben die Kenntnis von den Adsorptionsvorgängen ausgeweitet und vertieft, jedoch bisher noch nicht zu allgemeinen Aussagen geführt.

Im speziellen Fall des Adsorptionssystems Nickel/Wasserstoff sind eine Reihe grundlegender Fragen unbeantwortet geblieben, insbesondere macht es Schwierigkeiten, den Wiederanstieg der Adsorptionswärme nach halbatomarer

Belegung mit Wasserstoff bei 273 °K zu verstehen.

Dieses Wiederansteigen, ebenso wie der charakteristische Verlauf des Widerstandes und des Austrittspotentials, deuten auf die Existenz unterschiedlicher Adsorptionszustände des Wasserstoffs hin.

Durch systematische Änderung der Einflußgrößen bei der Bestimmung der Adsorptionswärme, durch Ermittlung von Desorptionswärmen und durch Aufnahme von Desorptionsspektren will diese Arbeit zu Klärung von Zahl und Art der Adsorptionszustände des Wasserstoffs am Nickel beitragen.

2. Versuchsanordnung

2.1. Ultra-Hoch-Vakuum-Apparatur

Zur Herstellung hochreiner Metallfilme ist ein Ultra-Hoch-Vakuum von 2 bis $4 \cdot 10^{-10}$ Torr erforderlich, welches mit einem ausheizbaren Pumpstand aus Duran-50-Glas erzeugt werden kann. Der Vorteil von Glasapparaturen liegt darin, daß sie es im Gegensatz zu solchen aus Metall gestatten, statische Vakua aufrecht zu erhalten. Ferner sind Glaspumpstände wegen der geringen Adsorptionsfähigkeit des Glases für Gase dort vonnöten, wo die Gasbeladung eines Filmes quantitativ bestimmt werden soll.

Die verwendete Apparatur gleicht einer bereits früher beschriebenen (15,19,20). Das Blockdiagramm in Abb. 1 zeigt ihre Gliederung in drei getrennte Vakuumsysteme.

Der Vorvakuumteil besteht aus dem Vorvakuumkolben VV, dem Hahnsystem H, dem Quecksilberglockenverschluß VG_1 und der Quecksilberdiffusionspumpe P_1 . Durch Öffnen des manometrischen Quecksilberventils V_1 wird der Vorvakuumteil über die Diffusionspumpe P_2 mit dem Zellenteil (V_2 bis K) und dem Gasdosierungsteil (V_3 bis VK_1) verbunden.

Der Quecksilberglockenverschluß VG_2 stellt die Verbindung zum Kalorimetermantelsystem her, das durch P_1 evakuiert werden kann. Die Ventile V_3 , V_6 und VK_1 begrenzen den Gasvorratsteil. Dieser besteht aus dem Gasvorratskolben (2256 ml), der Gaspipette V_3 , V_4 , V_5 (33,0 ml) und dem Druckmeßteil, der bis VK_1 reicht. In diesem Teil befindet sich ein McLeod-Manometer ML_1 und ein Piranimanometer PM_2 . Das Volumen des Druckmeßteils beträgt bei geschlossenen Ventilen V_6 und V_4 975 ml. Der gesamte Vorratsteil besitzt ein Volumen von 3282 ml. Die Gase Deuterium und Wasserstoff können über VK_2 und V_6 in den Vorratsteil eingeschleust werden.

Hierzu wird ein Palladiumröhrchen (Pd), das in einen mit diesen Gasen gefüllten Kolben (H_2 , D_2) taucht, indirekt beheizt, wobei das jeweilige Gas durch das Palladium diffundiert.

Bei geschlossenen Ventilen V_4 und V_6 kann der Druckmeßteil durch Öffnen von VK_1 und V_1 wieder evakuiert werden. Schließt man andererseits V_1 , so läßt sich mittels P_2 durch Öffnen von V_2 Gas aus dem Zellenteil in den Druckmeßteil des Vorratssystems pumpen. Das Piranimanometer PM_2 registriert den in diesem Teil vorhandenen Druck. Aus dem bekannten Volumen und dem gemessenen Druck errechnet sich die Zahl der Molekeln. Im Zellenteil erlaubt das Piranimanometer PM_1 einen vorhandenen Gleichgewichtsdruck aufzuzeichnen. Das polierte Kugelschliffventil VO_1 sperrt die Zelle vom Zellenteil ab. Dadurch ist es möglich, diesen Teil vor der ersten Gaszugabe zu spülen.

2.2. Das Kalorimeter

Zur Messung der Adsorptionswärme wird das von Wedler (21) und Strothenk (20) konstruierte sphärische Kalorimeter verwendet.

Abb. 2 zeigt eine Photographie der Meßzelle, Abb. 3 eine schematische Darstellung. Die innere Kalorimeterkugel K kann über A_1 evakuiert werden. Der Außenmantel M ist getrennt davon über I und AZ evakuierbar. Durch Schließen des Kegelschliffventils VK_3 wird der evakuierte Außenmantel von der Pumpapparatur abgetrennt.

Auf die Kalorimeterkugel von ca. 0,1 mm Wandstärke und 50 mm Durchmesser ist das Widerstandsthermometer aus beglasten, bifilaren, 10 μ dicken Wolframdrähten aufgeschmolzen (19). Es wird über Q_2 mit der Brückenanordnung verbunden. Im Außenmantel des Kalorimeters befindet sich bei einigen Versuchen noch ein weiteres Widerstandsthermometer Th_2 von 100 Ω (Fa. Heraeus, Hanau), welches die Temperatur im Außenmantel über Q_4 zu messen erlaubt.

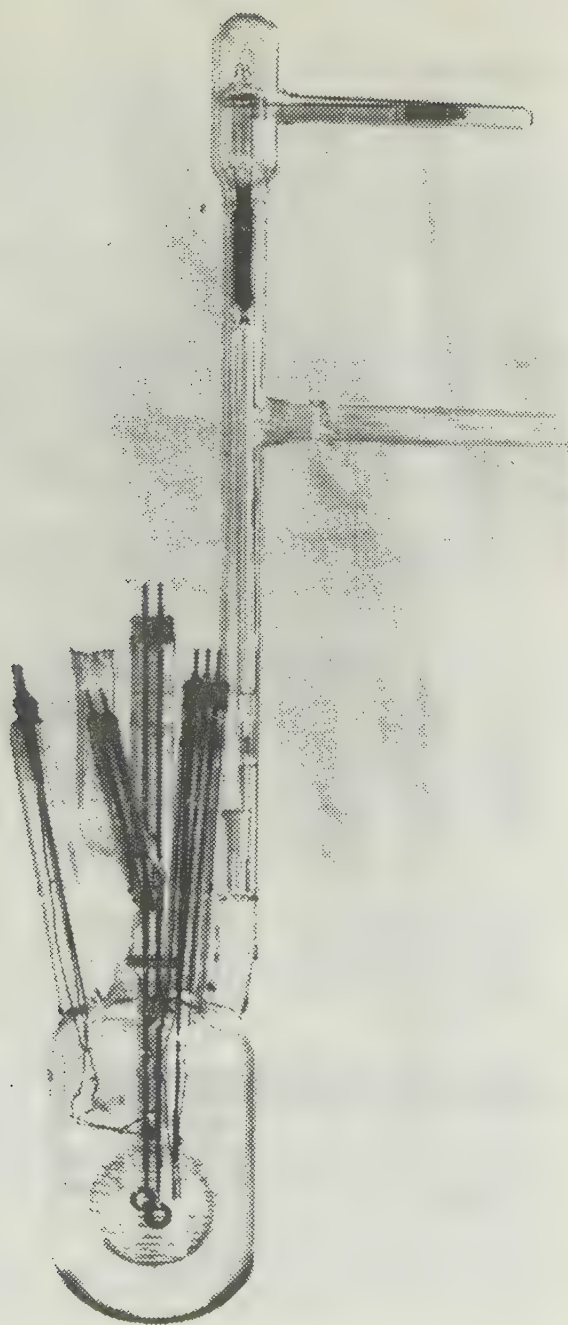


Abb. 2 Kalorimeter

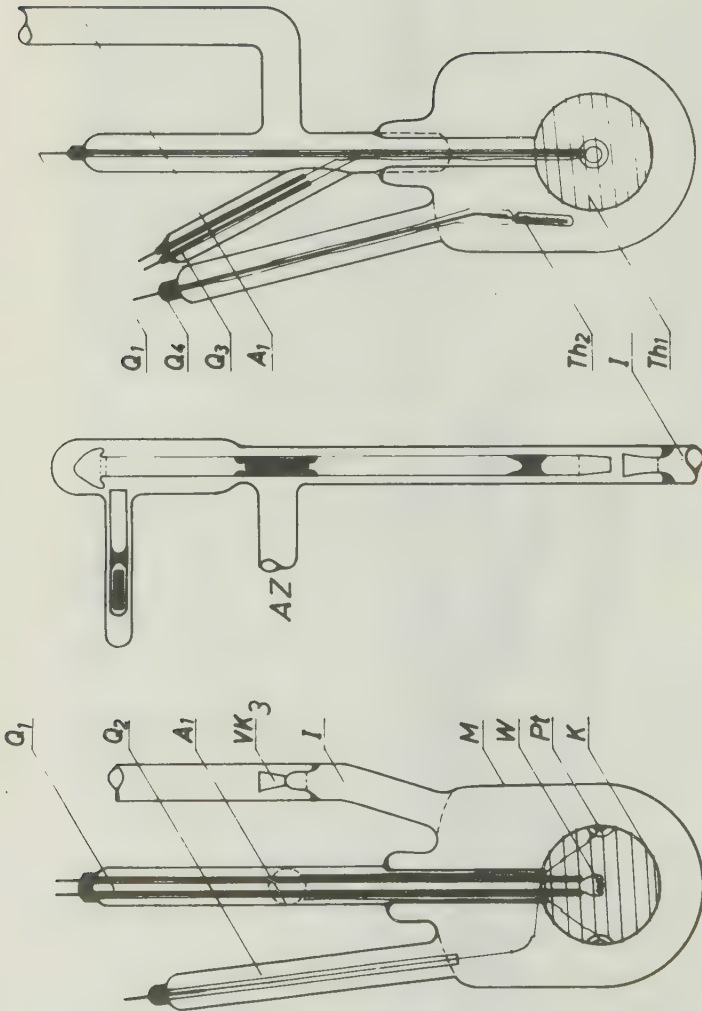


Abb. 3 Darstellung des Kalorimeters

Auf Grund dieser Konstruktion ist das Kalorimeter auch vorzüglich zur Aufnahme von Desorptionsspektren geeignet. Denn durch die geringe Wandstärke und das umgebende Vakuum wird eine äußerst gleichmäßige Aufheizung des gesamten Desorptionsgefäßes erzielt. Das hochempfindliche Widerstandsthermometer auf der Außenhaut gestattet es, die jeweilige Temperatur genau zu messen.

Der Filmwiderstand wird über zwei Platinring-Folien Pt von 0,05 mm Stärke gemessen. Diese Folien sind auf der Innenseite der Kalorimeterkugel K aufgeschmolzen. Platindrähte verbinden die Folien mit dem zweipoligen Quetschfuß Q_3 , an den die Brückenordnung in Abb. 5 angeschlossen wird. Die beglasten Wolframsteher des Quetschfußes Q_1 tragen am unteren Ende die Wendel aus spektralreinem Nickeldraht der Fa. Johnson & Matthey & Co., London. Der verwendete Draht hat eine Stärke von 0,47 mm.

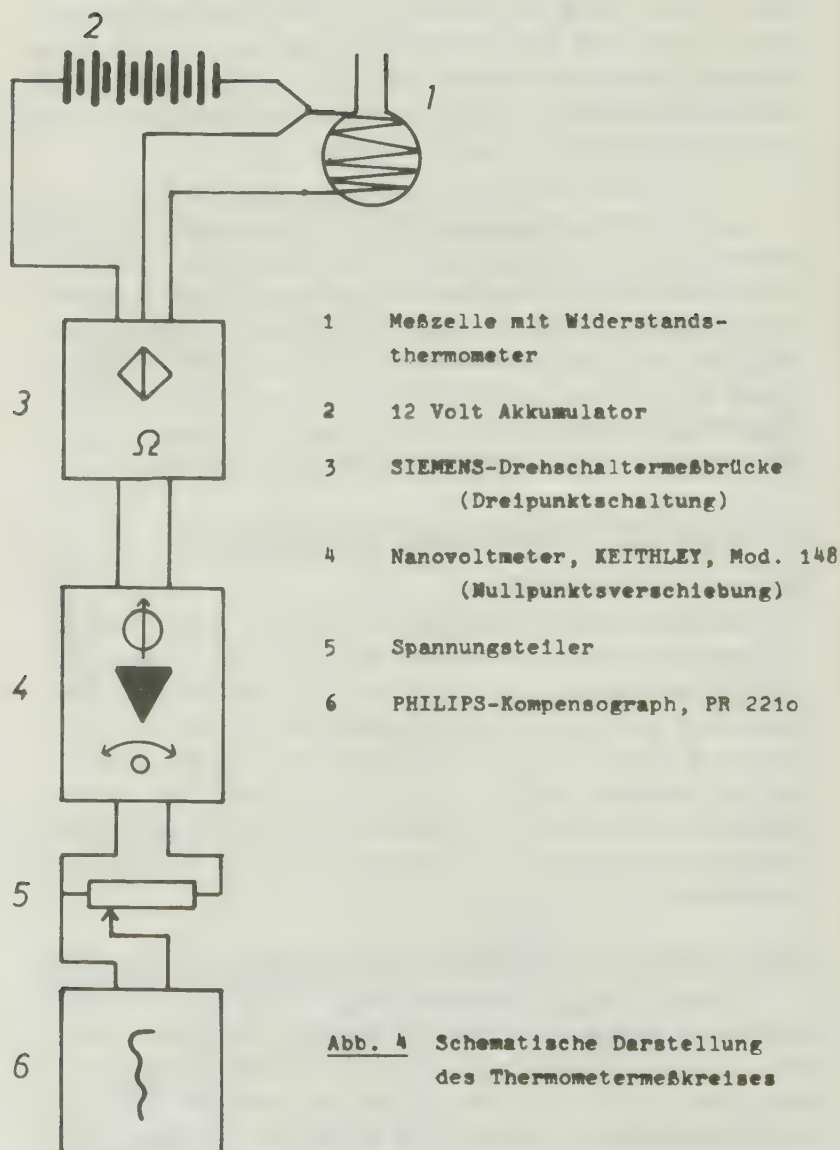
2.3. Elektrische Registriereinrichtungen

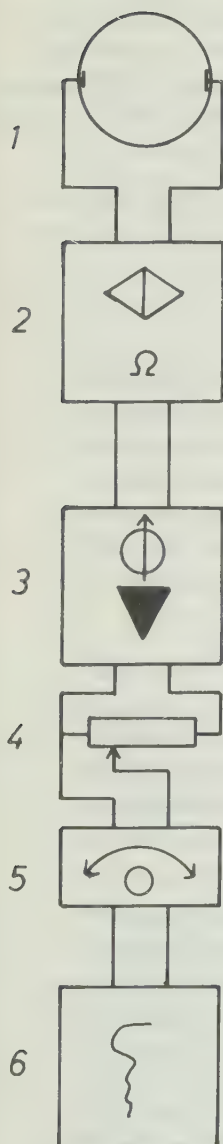
2.3.1. Temperaturmessung

Das Widerstandsthermometer Th_1 in Abb. 3 ist über Q_2 in Dreipunktschaltung (22) mit dem in Abb. 4 dargestellten Thermometermeßkreis verbunden. Als Wheatstone-Brücke dient eine Präzisionsdrehschalter-Meßbrücke der Fa. Siemens & Halske, als Nullinstrument ein Nanovoltmeter der Fa. Keithley, Modell 148, mit eingebauter Nullpunktverschiebungseinheit. Die verstärkte Brückenspannung wird von einem Philips-Kompensographen, Modell PR 2210, aufgezeichnet.

2.3.2. Widerstandsmessung

In Abb. 5 ist die Meßanordnung für den elektrischen Widerstand schematisch dargestellt. Der Widerstand der Filme zwischen den Kontaktfolien Pt wird mit einer Wheatstone-Brücke der Fa. O. Wolff, Berlin, gemessen. Die Zulassungswiderstände lassen sich gesondert bestimmen und werden vom Gesamtwiderstand abgezogen. Mit einem Micro-





- | | |
|---|--|
| 1 | Zelle mit Kontaktfolien |
| 2 | WOLFF-Drehschaltermeßbrücke |
| 3 | 425 A - Microvolt-Ammeter
HEWLETT & PACKARD |
| 4 | Spannungsteiler |
| 5 | Nullsteller |
| 6 | SPEEDOMAX-Kompensationsschreiber
Typ G |

Abb. 5 Schematische Darstellung
der Widerstandsmessung

volt-Ammeter der Fa. Hewlett & Packard, Modell 425 A, wird die Brückenspannung verstärkt und über eine Nullpunktverschiebungseinheit und einen Spannungsteiler auf einen Speedomax Kompensationsschreiber der Fa. Leeds & Northrup gegeben. Mit dieser Einrichtung kann die Kinetik der sehr schnellen Widerstandsänderung noch erfaßt werden.

Alle Meßleitungen sind gegen störende Einflüsse von außen abgeschirmt. Die Abschirmung ist mit der Erde verbunden.

2.3.3. Druckmessung

Die Piranimanometer werden einzeln mit einer Präzisionsdrehschalter-Meßbrücke und einem Spannungskonstanthalter betrieben. Die Brückenspannung wird ebenfalls durch ein Microvolt-Ammeter verstärkt und mit einem Kompensationsschreiber aufgezeichnet. Durch diese Anordnung wird die bei früheren Messungen mit Piranimanometern beobachtete Nullpunktswanderung völlig vermieden.

Zur Restgasdruckmessung im Zellenteil dient das Ionisationsmanometer IM 41 der Fa. Leybold, Köln, das über einen Schreiberausgang zeitliche Druckänderungen aufzunehmen gestattet. Durch Verwendung von thorlierten Kathoden und Betreiben mit 0,1 mA Emissionsstrom wird die Pumpgeschwindigkeit dieser Manometer bei den Desorptionsversuchen weitgehend vermindert.

Die Piranimanometer werden zunächst gegen das Ionisationsmanometer mit H_2 geeicht, wobei sich eine streng lineare Charakteristik zwischen den Ausschlägen der beiden Instrumente ergibt. Anschließend wird das Ionisationsmanometer gegen das im Zellenteil befindliche McLeod-Manometer geeicht.

Der Meßbereich der Piranimanometer liegt zwischen 1.10^{-6} und 1.10^{-2} Torr. Der des IM 41 zwischen 1.10^{-10} und 1.10^{-4} Torr.

2.4. Massenspektrometrische Messungen ^x

Die massenspektrometrische Analyse der Desorptionsgase wird mit einer zweiten UHV-Apparatur vorgenommen, die einer an anderer Stelle beschriebenen gleicht (16). Das Desorptionsgefäß ist wiederum eine kugelförmige Meßzelle, wie sie auch für Widerstandsmessungen bei der Adsorption verwendet wird (23). Diese Apparatur gestattet - ähnlich dem Kalorimeter - eine kontinuierliche Registrierung des Druckverlaufs mit Hilfe eines Ionisationsmanometers, verwendet wird das Varian-IM 971 mit 0,04 mA Emissionsstrom, eine kontinuierliche Aufzeichnung der Temperatur der Meßzelle mit Hilfe eines Fe/Konstantan-Thermoelementes, jedoch zusätzlich eine Aufnahme des gesamten Massenspektrums zwischen den Massen 1 und 50 in Abständen von 1 sec, entsprechend Temperaturunterschieden von weniger als 1 Grad, und einen Vergleich mit den Widerstandsänderungen.

Als Massenspektrometer wird ein Quadrupolmassenspektrometer AMP 3 der Fa. MAT, Bremen, verwendet.

2.5. Durchführung der Messungen

Die Pumpapparatur wird anfangs ca. 5 Stunden bei 350 °C ausgeheizt. Danach werden die Kühlfalle F₂ mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und die Metallteile im Zellenteil ausgeglüht. Kollektor und Anode des Ionisationsmanometers werden durch Elektronenbombardement bzw. direkten Stromdurchgang gereinigt. Die Nickelwendel wird durch elektrische Heizung zur Rotglut erhitzt, wobei ein großer Teil der Verunreinigungen entfernt wird. Um auch das Innere der Wendel stärker entgasen zu können, wird vor dem Einbau in die Kalorimeterzelle an einem anderen Pumpstand ein dickerer Film von ihr abgedampft.

^x Die Messungen wurden von Herrn Dipl.Chem. H. Papp ausgeführt.

Die Wendel erweist sich dann als so gereinigt, daß beim Entkühlen nach dem Aufdampfen eines Filmes Druckstöße bis nur ca. $4 \cdot 10^{-10}$ Torr auftreten.

Nach weiteren 10 Stunden Ausheizen und fortwährendem Glühen der Metallteile ist gewöhnlich ein Vakuum bei heißer Apparatur von $5 \cdot 10^{-8}$ Torr erreicht. Bei schwach glühender Wendel werden dann die Heizungen abgestellt. Nun kühlt die Apparatur langsam ab, wobei auch die Kühlfallen F_1 und F_4 allmählich eingekühlt werden. Nach ca. 1 Stunde sinkt dann der Druck im Meßzellenteil auf $2 \cdot 10^{-10}$ Torr.

Man schließt nun den Quecksilberverschluß V_1 und stellt die Diffusionspumpe P_1 ab. Ist P_1 erkaltet, so füllt man über VG_2 10 bis 20 Torr Wasserstoff in den Außenmantel des Kalorimeters. Dann wird die Zelle mit flüssigem Stickstoff eingekühlt und ein Nickelfilm mit einer Geschwindigkeit von ca. 10 Å/min aufgedampft. Die Temperatur der Glasunterlage steigt dabei auf maximal 150 °K an.

Danach wird die Zelle vorsichtig entkühlt. Dabei treten gewöhnlich zwei Druckmaxima bei 160 °K und bei 270 °K auf. Nach Untersuchungen von Papp (24) handelt es sich dabei um Argon und Stickstoff. Papp stellte fest, daß sich das desorbierte Gas - allerdings bei einem weit unsaubereren Film - etwa wie folgt zusammensetzt: 94 % Stickstoff, 3 % Wasserstoff, 2 % Helium, 0,5 % Argon und weniger als 0,003 % Methan.

Man kann feststellen, daß die Größe der Druckstöße beim Entkühlen ein Maß für die Unreinheit eines Filmes darstellt, da das erst über 200 °C desorbierbare Kohlenmonoxid - das also nicht vom Film entfernt wird - jeweils relativ zu den chemisch weniger aktiven Gasen in gleichen Mengenverhältnissen vorliegen dürfte.

Nach einstündiger Temperung bei 340 °K wird der Film auf die Versuchstemperatur gebracht. Im Kalorimetermantel

wird nach der Temperung wieder Hochvakuum erzeugt und anschließend VK_3 geschlossen.

2.5.1. Aufnahme von Desorptionspektren

Bei der Aufnahme der Desorptionspektren werden die Filme bei den Belegungstemperaturen $77^\circ K$ und $273^\circ K$ mit unterschiedlichen Wasserstoffmengen belegt und innerhalb von 15 min auf $400^\circ K$ oder $450^\circ K$ erwärmt. Es muß dabei darauf geachtet werden, daß die Erwärmung von Versuch zu Versuch mit gleicher Geschwindigkeit geschieht. Die Temperaturerhöhung erfolgt nicht linear mit der Zeit. Die desorbierten Gasmengen werden bei geschlossenen Ventilen V_1 , V_4 und V_6 mit P_2 in den McLeod-Teil gepumpt und können dort mit dem Piranimanometer PM_2 quantitativ erfaßt werden.

2.5.2. Temperaturbäder

Für Versuche bei $178^\circ K$ wird die Zelle mit einem Bad aus fest/flüssigem Aceton umgeben. Es erweist sich dabei als notwendig, ein Bad von etwa 20 Litern zu verwenden, da sonst wegen der geringen Schmelzwärme des Acetons keine ausreichende Temperaturstabilität über den Versuchszeitraum von ca. 8 Stunden erzielt werden kann.

Bei $273^\circ K$ wird ein Eisbad verwendet.

Zur Temperierung auf $373^\circ K$ wird ein von Busse (25) entwickelter Thermostat verwendet. Bei $373^\circ K$ können mit dieser Anordnung nur Widerstandsmessungen vorgenommen werden, da die erzielte Temperaturstabilität für Adsorptionswärmemessungen nicht ausreicht.

Ebenso erweist sich die Temperaturkonstanz bei Versuchen mit Trockeneis/Aceton ($195^\circ K$) als nicht genügend für kalorimetrische Messungen.

Die Versuche bei $178^\circ K$ erfordern einen Wasserstoffdruck von $2 \cdot 10^{-2}$ Torr im Außenmantel der Zelle, da das Kalorimeter nach tiefen Temperaturen hin zunehmend adiabatischer arbeitet.

2. 6. Bestimmung der Adsorptions- und Desorptionswärmen

2.6.1. Eichung des Kalorimeters

Die Bestimmung der Wärmekapazität C des Kalorimeters wird nach der sogenannten "Impulsmethode" (19) vorgenommen. Der Vorteil dieser Methode liegt darin, daß die Wärme in ganz analoger Weise wie es bei der Gasadsorption der Fall ist, entwickelt wird. Dabei wird ein elektrischer Strom nur kurzzeitig über die Pt-Folien durch den Film geschickt und dann die Abkühlungskurve ausgewertet. Die entwickelte Wärmemenge läßt sich aus dem Schichtwiderstand, der an der Schicht abgefallenen Spannung und der Zeit, die der Strom geflossen ist, ermitteln. Die Geschwindigkeit der Temperaturänderung setzt sich aus der Geschwindigkeit der Wärmezufuhr dQ^+/dt und der Geschwindigkeit der Wärmeabgabe dQ^-/dt zusammen:

$$\frac{d\Delta T}{dt} = -\frac{1}{C} \left(\frac{dQ^+}{dt} + \frac{dQ^-}{dt} \right) \quad (1)$$

Aus diesem Zusammenhang läßt sich C berechnen:

$$C = \frac{\alpha \cdot s \cdot E^2}{4,16 \cdot 10^{-4} \cdot A \cdot R_f \cdot r/C} \left(1 - \exp\left[-\frac{r}{C} t\right] \right) \quad (2)$$

Hier ist

α der Widerstandstemperaturkoeffizient des Wolframthermometers

s der Schreiberausschlag bei einer Widerstandsänderung des Thermometers um $10^{-4} R_{Th}$

E der Spannungsabfall am Filmwiderstand R_f

A der Schreiberausschlag beim Abschalten des Stromes

r/C ein Wert, der für die Abkühlungsgeschwindigkeit des Kalorimeters charakteristisch ist. Er ergibt sich aus der Geraden, die man bei logarithmischer Auftragung der Temperatur gegen die Abkühlungszeit erhält.

2.6.2. Empfindlichkeit des Kalorimeters

Die ermittelten Wärmekapazitäten liegen zwischen 0,4 und 0,6 cal/grad je nach Meßzelle.

Die maximale Empfindlichkeit der Anzeige beträgt 650 mm Ausschlag für eine Temperaturänderung von $1 \cdot 10^{-3}$ Grad.

Die maximale Temperaturänderung bei einer Gaszugabe ergibt sich zu ca. $5 \cdot 10^{-4}$ Grad.

Die dabei entwickelte Wärme beträgt etwa $1,5 \cdot 10^{-4}$ cal oder $6 \cdot 10^{-4}$ Joule.

2.6.3. Ermittlung der Adsorptions- und Desorptionswärmen

Die Widerstandsänderung bei der Chemisorption des Wasserstoffs am Nickelfilm verläuft nach einem Zeitgesetz, das dem einer Reaktion 1. Ordnung entspricht. Unter dieser Voraussetzung läßt sich die Adsorptionswärme nach Wedler (21) unter Berücksichtigung der Adsorptionskinetik exakt nach folgender Gleichung berechnen:

$$\Delta U = \frac{C \cdot N_L \cdot 10^{-4}}{\alpha \cdot s \cdot F} \cdot \frac{k_D - r/C}{k_D \cdot n_a} \cdot \frac{dA}{dD} \quad (1)$$

Der erste Faktor enthält nur konstante Größen, die Wärmekapazität C , die Avogadro-Zahl N_L , den Widerstandstemperaturkoeffizienten α , die Empfindlichkeit s und die Fläche F der Kalorimeterkugel.

Im zweiten Faktor befinden sich die Geschwindigkeitskonstanten k_D für den Adsorptionsprozeß und r/C für die Newtonsche Abkühlung. k_D ist bei schnellen Adsorptionsvorgängen praktisch die Geschwindigkeitskonstante für die Knudsen-Diffusion des Gases vom Gasvorrat zum Film (21). Ferner ist n_a die Zahl der pro Quadratzentimeter Filmoberfläche adsorbierten Molekeln. dA/dD stellt schließlich die Steigung der Geraden dar, die man bei der Auftragung des

Ausschlag A zur Zeit t gegen die Differenz der Exponentialfunktionen

$$D = \exp\left(-\frac{r}{C} t\right) - \exp(-k_D t) \quad (2)$$

erhält.

Aus der zeitlichen Abhängigkeit des Widerstandes bei der Desorption des Wasserstoffes läßt sich keine Reaktion 1. oder 2. Ordnung ableiten. Zur Bestimmung der Desorptionswärme wird deshalb ein Verfahren angewandt, welches unabhängig von der Kinetik ist.

Die allgemeine Bilanzgleichung für ein Kalorimeter lautet:

$$\left(\frac{dQ}{dt}\right)^+ dt = C \cdot dT_k + r (T_k - T_0) dt \quad (3)$$

Unter der Voraussetzung, daß das Kalorimeter nach t_2 wieder die Ausgangstemperatur erreicht, ergibt die Integration dieser Gleichung in den Grenzen t_1 und t_2 :

$$Q^+ = r \int_{t_1}^{t_2} (T_k - T_0) dt \quad (4)$$

T_k ist die Temperatur der Kalorimeterkugel, T_0 die Temperatur der Umgebung und r die Abkühlungskonstante. Das Integral stellt die Fläche unter der Schreiberkurve dar. Die Wärmemenge Q^+ kann einmal die bei der Eichung zugeführte elektrische Energie sein oder die bei der Adsorption und Desorption auftretende Wärme. Durch Flächenvergleich zwischen Adsorptions- und Desorptionsmessungen erhält man unter Berücksichtigung der Empfindlichkeit, der verschiedenen r/C -Werte und der unterschiedlichen ad- und desorbierten Teilchenmengen die Desorptionswärmen.

Es muß darauf hingewiesen werden, daß die graphische Auswertmethode eine exakte Bestimmung der Flächen voraussetzt. Dieses ist jedoch bei der großen Empfindlichkeit

der Messung nicht immer möglich, da Temperaturschwankungen von 10^{-5} Grad bereits Ungleichmäßigkeiten in der Abkühlungskurve hervorrufen. Eine Konstanz des Bades von besser als $5 \cdot 10^{-6}$ °/min ist aber nicht erreichbar. Aus diesem Grunde ist die Genauigkeit, mit der Desorptionswärmen bestimmt werden können, zweifellos geringer als die Bestimmung der Adsorptionswärmen. Außerdem geht in die Berechnung der Desorptionswärmen die abgepumpte Teilchenmenge ein, die aus den Druckmessungen mit den Piranimanometern ermittelt wird. Die genaue Erfassung dieser Gasmengen bereitet trotz der hohen Empfindlichkeit dieser Manometer jedoch gewisse Schwierigkeiten.

3. Versuchsergebnisse und Diskussion

3.1. Isotopieffekt in der Adsorptionswärme im System Ni-H₂/D₂

3.1.1. Meßergebnisse

Isotopenaustauschuntersuchungen von H₂ und D₂ an Nickelfilmen von Santelmann (16) und Gundry (26) führten zu dem Ergebnis, daß Deuterium im Temperaturgebiet bis etwa 460 °K an diesem Metall bevorzugt adsorbiert wird. Die Adsorptionswärme des D₂ sollte deshalb größer als die des H₂ sein. Durch Auftragung der Austauschgleichgewichtskonstanten im Arrhenius-Diagramm ermittelten sie einen Unterschied von ca. 0,5 kcal/mol.

Es liegt nahe, diesen Isotopieffekt auch kalorimetrisch, also durch direkte Messung zu untersuchen.

Nach orientierenden Messungen von Bröcker (27) an Filmen von 100 Å Dicke bei einer Temperatur von 273 °K ergibt sich tatsächlich eine Erhöhung der Chemisorptionswärme des Deuteriums um 1 bis 2 kcal/mol gegenüber der gleichen Wärme beim Wasserstoff. Der Verlauf der Adsorptionswärme des D₂ entspricht völlig dem beim Ni/H-System

gefundenen. Bröckers Filme wiesen jedoch keinen extrem hohen Reinheitsgrad auf, so daß die Ergebnisse als unsicher gelten könnten, zumal Bröcker (28) selbst gezeigt hat, daß präadsorbierte Verunreinigungen die Adsorptionswärme nach größeren Werten verschieben.

In der vorliegenden Arbeit wurde daher die Vermessung des Ni/D_2 -Systems an reinen Filmen wiederholt. Bei den einzelnen Filmen ergaben sich etwas unterschiedliche Werte. Sie liegen in dem oberen schraffierten Band in Abb. 6. Im unteren Band liegen sämtliche von Bröcker (28) am System Ni/H_2 gemessenen Werte. Die aus Abb. 6 hervorgehende Schwankungsbreite von $\pm 0,7$ kcal/mol H_2 bzw. D_2 ist auf die unterschiedliche Oberflächenbeschaffenheit der einzelnen Filme zurückzuführen. Trotz der teilweisen Überschneidung der Bänder gewinnt man den Eindruck, daß die Adsorptionswärme des Deuteriums am Nickel im Mittel um etwa 1 kcal/mol höher liegt als die des Wasserstoffs.

G. Schroll (29) konnte diese Unsicherheit vermeiden, indem er ein und denselben Film abwechselnd mit kleinen Mengen an Wasserstoff und Deuterium belegte. Die Abb. 7 gibt die Ergebnisse dieser Messungen wieder. Der beobachtete Unterschied in den Wärmen von etwa 1 kcal/mol entspricht dem aus Abb. 6 erhaltenen.

Der durch Austauschuntersuchungen ermittelte Isotopieeffekt in den Adsorptionswärmen des D_2 und H_2 konnte also kalorimetrisch sowohl in der Richtung als auch in der Größe bestätigt werden.

3.1.2. Energiebetrachtung der D_2/H_2 -Adsorption (29)

Der Adsorptionsvorgang bei einer dissoziativen Adsorption des H_2 - oder D_2 -Moleküls kann in zwei Schritte aufgeteilt werden.

Der erste Schritt ist die endotherme Spaltung der Molekeln. In der zweiten Stufe werden dann die Atome unter Energiegewinn an das Metallgitter gebunden.

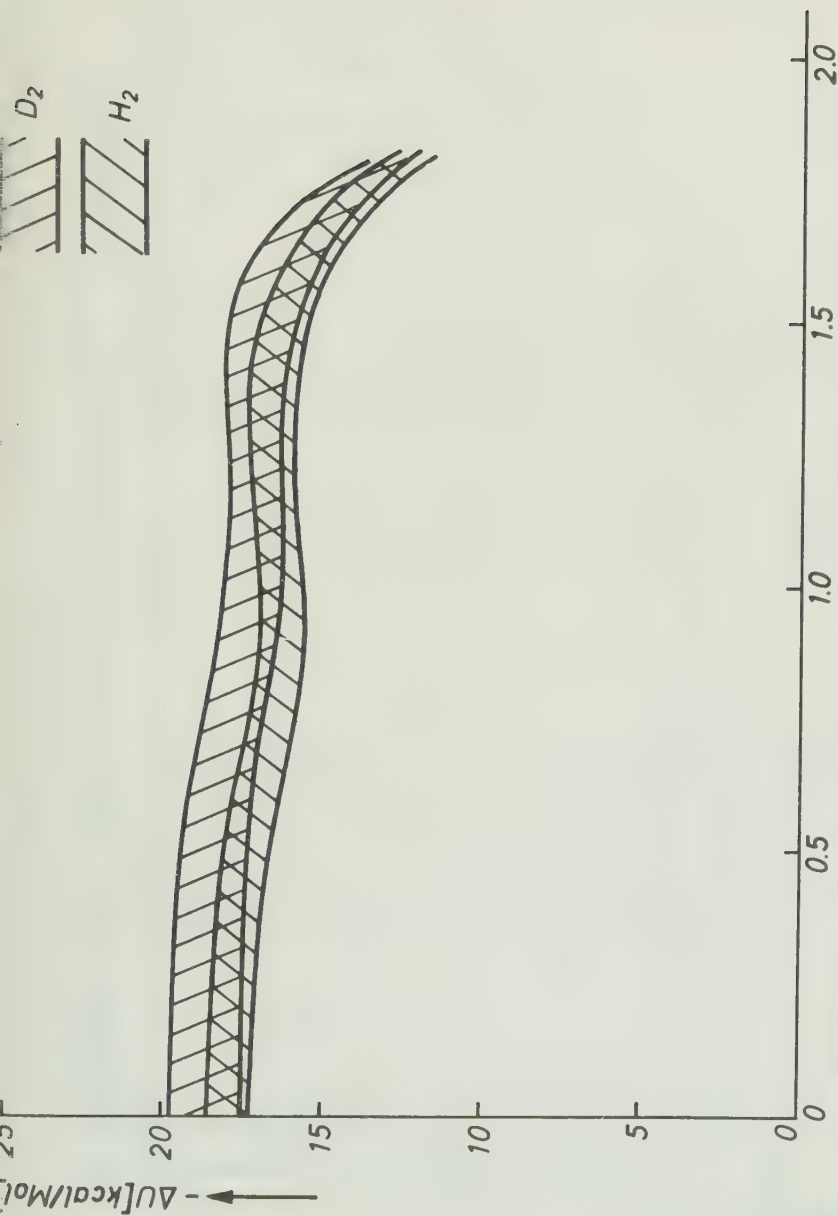
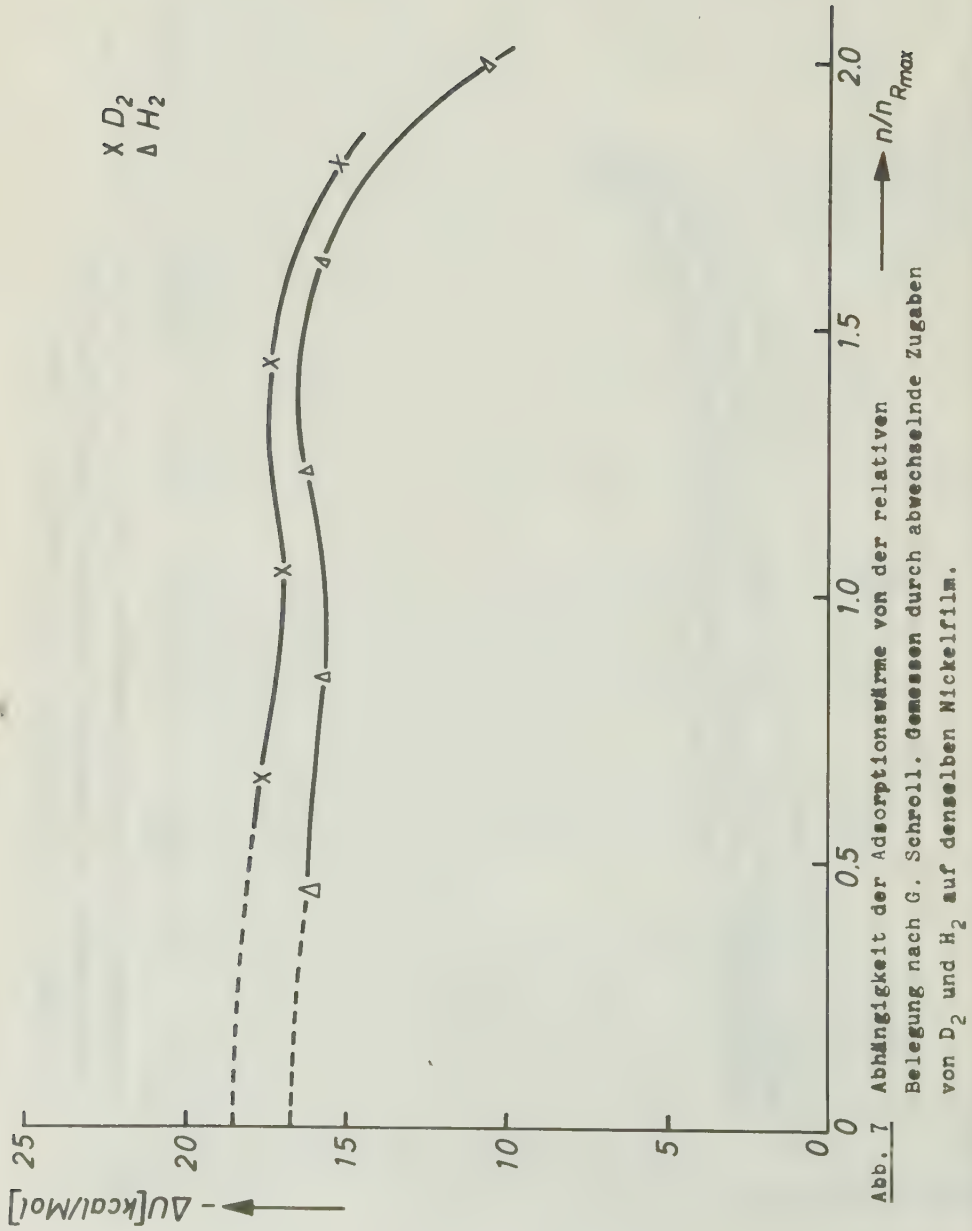


Abb. 6 Abhängigkeit der Adsorptionswärme des D_2 und H_2 von der relativen Belegung. Im oberen Band liegen alle D_2 -Werte dieser Arbeit, im unteren alle von Bröcker am Nickel gemessenen H_2 -Werte



Die Summe beider Vorgänge stellt die Energiebilanz bei der Adsorption dar:

$$\Delta U_{\text{ads}} = \Delta U_{\text{bind}} - \Delta U_{\text{diss}} \quad (1)$$

Der Unterschied in den Adsorptionswärmen von Wasserstoff und Deuterium ist dann:

$$\Delta U_{\text{ads}}^{\text{D}} - \Delta U_{\text{ads}}^{\text{H}} = (\Delta U_{\text{bind}}^{\text{D}} - \Delta U_{\text{bind}}^{\text{H}}) - (\Delta U_{\text{diss}}^{\text{D}} - \Delta U_{\text{diss}}^{\text{H}}) \quad (2)$$

Die Differenz der Adsorptionswärmen kann sich nur aus Differenzen in den Dissoziations- und Bindungsenergien zusammensetzen. Diese Energien hängen jedoch lediglich von den Nullpunktsenergien der Bindungen H-H und D-D bzw. Ni-H und Ni-D ab.

Betrachtet man die Moleküle H_2 und D_2 bzw. die Sorptionskomplexe Ni/H und Ni/D angenähert als harmonische Oszillatoren, so ist die Nullpunktsenergie durch folgende Beziehung beschrieben (30):

$$\frac{h \cdot \nu_0}{2} \sim \frac{\sqrt{f}}{\sqrt{m_r}} \quad (3)$$

wobei m_r die reduzierte Masse der schwingenden Teilchen ist. Die Kraftkonstante f wird durch Isotopenaustausch nicht verändert. Der Unterschied in den Nullpunktsenergien wird umso größer, je größer die Kraftkonstante ist.

Daraus folgt, daß H_2 , D_2 , Ni/D und Ni/H unterschiedliche Nullpunktsenergien haben. Die Differenzen sind:

$$NE_{\text{H}_2} - NE_{\text{D}_2} \sim 0,4 \sqrt{f_1}$$

$$NE_{\text{NiH}} - NE_{\text{NiD}} \sim 0,3 \sqrt{f_2}$$

wenn f_1 die Kraftkonstante der Gasmolekel und f_2 die des Adsorptionskomplexes ist.

Der gemessene Isotopieeffekt $\Delta U_{\text{ads}}^{\text{D}} > \Delta U_{\text{ads}}^{\text{H}}$ ist bei dieser Vorstellung nur verständlich, wenn man annimmt, daß

die Nullpunktsenergiedifferenz von Ni-H und Ni-D größer ist als die von H_2 und D_2 . Dazu ist erforderlich, daß $0,3 \sqrt{f_2} > 0,4 \sqrt{f_1}$ ist. Das setzt aber voraus, daß die Bindung in der Chemisorptionsphase merklich stärker ist als im Gas. Diese Voraussetzung ist durch die exotherme Reaktion mit 18 kcal/mol gegeben.

Abb. 8 gibt diese Vorstellungen in einem rein qualitativen Potentialdiagramm wieder.

3.2. Adsorptionswärmen im System Ni/H bei 273 °K und ihre Schichtdickenabhängigkeit

Vergleicht man die von verschiedenen Autoren am Adsorptionssystem Ni/H gemessenen Adsorptionswärmen (11-15), so stellt man zum Teil erhebliche Unterschiede fest. Die Werte schwanken, wie Abb. 9 zeigt, zwischen 41 und 18 kcal/mol, wobei auffällig ist, daß die Werte umso tiefer liegen, je jüngerer Datums die Untersuchungen sind.

Für die Diskrepanzen wurden bisher meist methodische (53,54,55,) oder vakuumtechnische (28,55) Unzulänglichkeiten verantwortlich gemacht. Ein Einfluß der Struktur des Adsorbens ist bisher noch nicht untersucht worden, obwohl bekannt ist (18,31), daß allein schon durch die Aufdampftemperatur, die Aufdampfgeschwindigkeit, die Temperungstemperatur und die Temperungsgeschwindigkeit die Struktur von Filmen merklich beeinflußt werden kann.

Bröcker (28) verwendete bei 150 °K mit 10 Å/min aufgedampfte, 1 Stunde bei 343 °K getemperte, 100 Å dicke Nickelfilme und fand an ihnen Adsorptionswärmen des Wasserstoffs von ca. 18 kcal/mol. Brennan (16) benutzte ca. 1500 Å dicke, mit ca. 50 Å/min bei 295 °K aufgedampfte und bei 313 °K 10 Minuten lang getemperte Nickelfilme und ermittelte an ihnen Adsorptionswärmen des Wasserstoffs von 24 kcal/mol.

Die Filme dieser beiden Autoren unterscheiden sich in der Schichtdicke, damit aber auch in der Struktur und

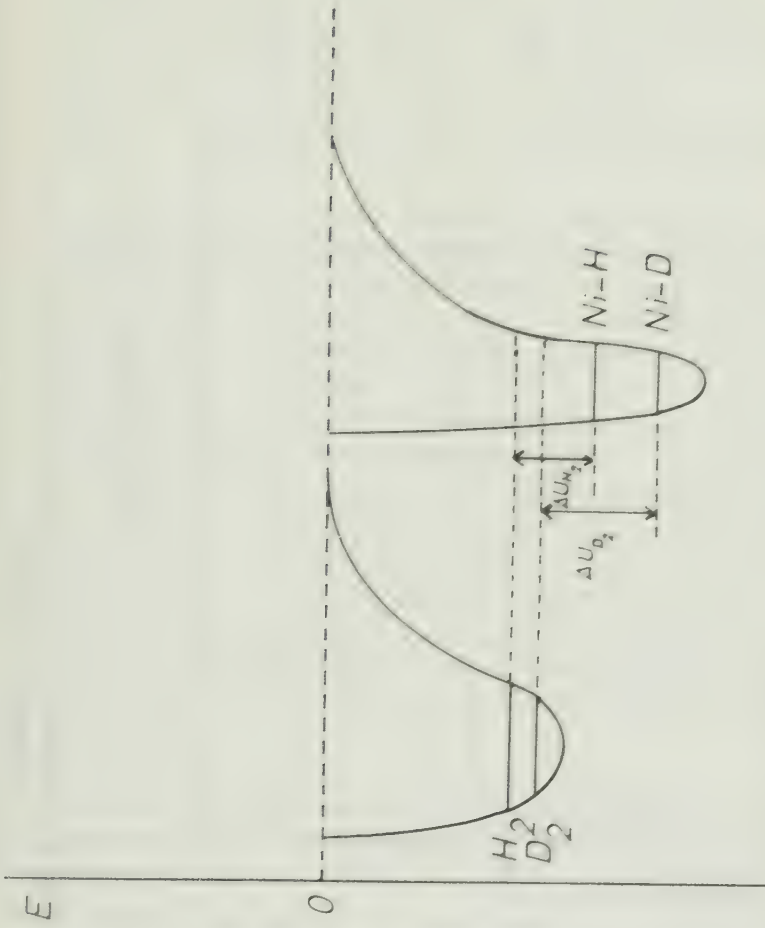


Abb. 8 Potentialdiagramme mit Nullpunktsenergien der Gase H_2 , H_2 und der Chemisorptionskomplexe $Ni-H$ und $Ni-D$

- 1 Klemperer und Stone
- 2 Beeck, Cole und Wheeler
- 3 Wahba und Kemball
- 4 Rideal und Sweet
- 5 Brennan und Hayes
- 6 Bröcker und Wedler

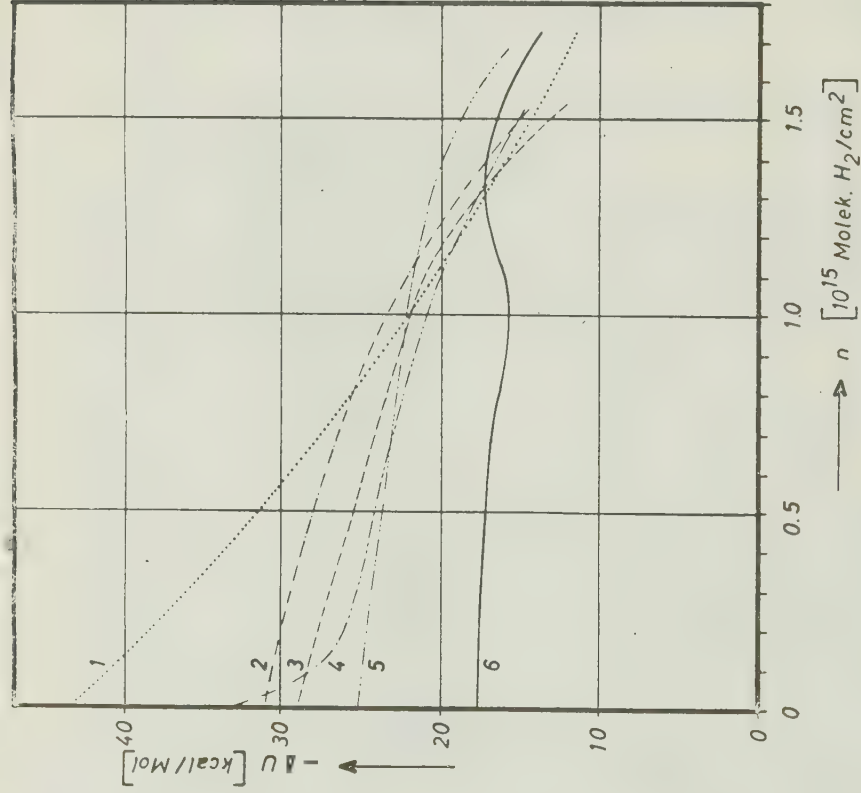


Abb. 9 Messung der Adsorptionswärme am System Ni/H₂ von verschiedenen Autoren

der dadurch beeinflussten Aufnahmekapazität für Wasserstoff.

Zur Klärung der Schichtdicken- und damit möglichen Struktureinflüsse auf die Adsorptionswärme wurden deshalb in dieser Arbeit Filme von 50 - 920 Å Dicke und ähnlicher Reinheit wie die von Bröcker verwendeten aufgedampft. Alle diese Filme wurden bei 343 °K 90 Minuten lang getempert. Die Ergebnisse sind in den Abb. 10 - 12 dargestellt.

Man erkennt, daß die Schichtdicke auf die Adsorptionswärmenabhängigkeit von der Belegung in qualitativer Hinsicht keinen Einfluß hat. Der anfängliche Wert der Wärme für den 50 Å dicken Film (Abb. 10) von 17 kcal/mol stimmt mit dem an 100 Å-Filmen von Bröcker gemessenen sehr gut überein. Für die dickeren Filme (320 Å in Abb. 11 und 920 Å in Abb. 12) ergibt sich eine Erniedrigung der Adsorptionswärme von ca. 1 - 2 kcal/mol.

Während die Schichtdicke die Adsorptionswärme also nur unbedeutend beeinflusst, hängt die maximale Belegung stark von der Schichtdicke ab. Jene ist bei 50 Å gegenüber 100 Å um ca. 20 % erniedrigt, während sie sich bei 320 Å und 920 Å um ca. 60 % bzw. 300 % vergrößert. Diese letzteren Ergebnisse stimmen mit früheren Untersuchungen von Y. Mizushima (39) über die maximale Belegbarkeit von Nickelfilmen überein.

In der Abb. 13 sind die Werte aus den Abb. 10 - 12 in einer normierten Darstellung zusammengefaßt. Für die Normierung diente die Belegung, die beim Auftreten des Widerstandsmaximums (vergl. Abschnitt 5.) vorliegt.

Ähnlich wie bei 100 Å-Filmen wird ein Wiederanstieg der Adsorptionswärme nach Durchlaufen eines Minimums beobachtet, das wegen der erhöhten Aufnahmekapazität der dickeren Filme besonders genau vermessen werden konnte.

Aus diesen Untersuchungen geht hervor, daß mit der größeren Schichtdicke der Filme die hohen Diskrepanzen in den von verschiedenen Autoren gemessenen Adsorptions-

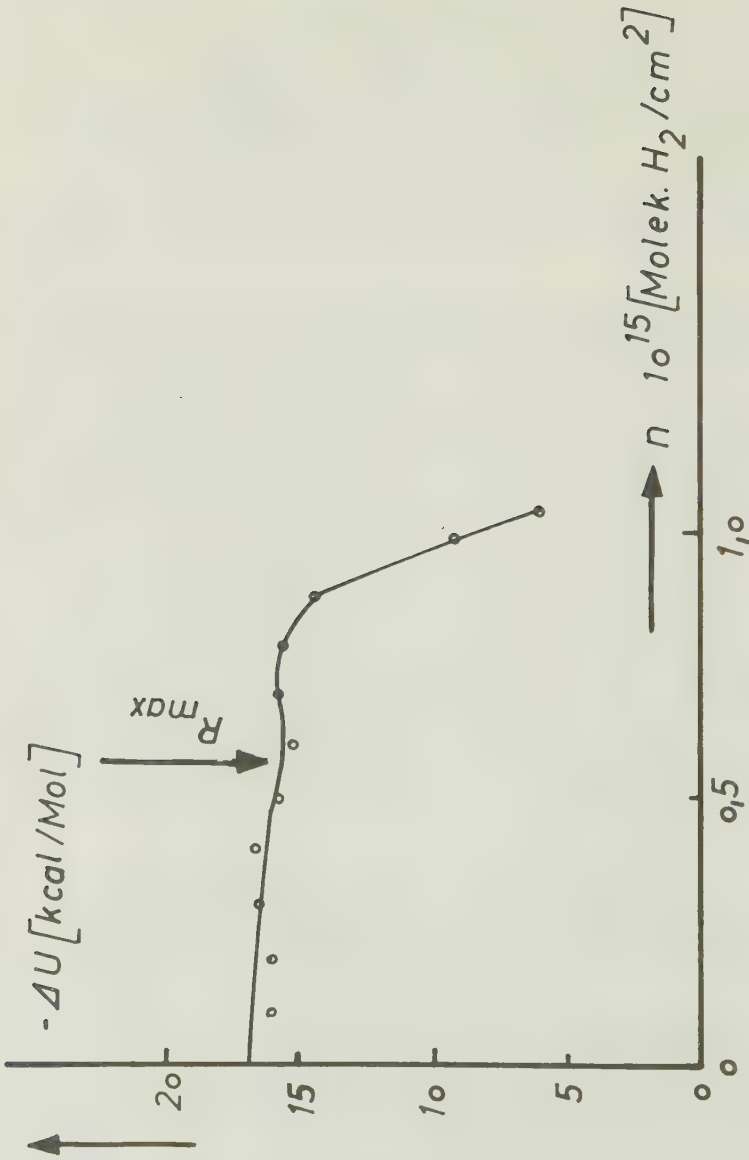


Abb. 10 Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung

N_2/H_2 $T = 273^\circ K$ $d = 50 \text{ \AA}$

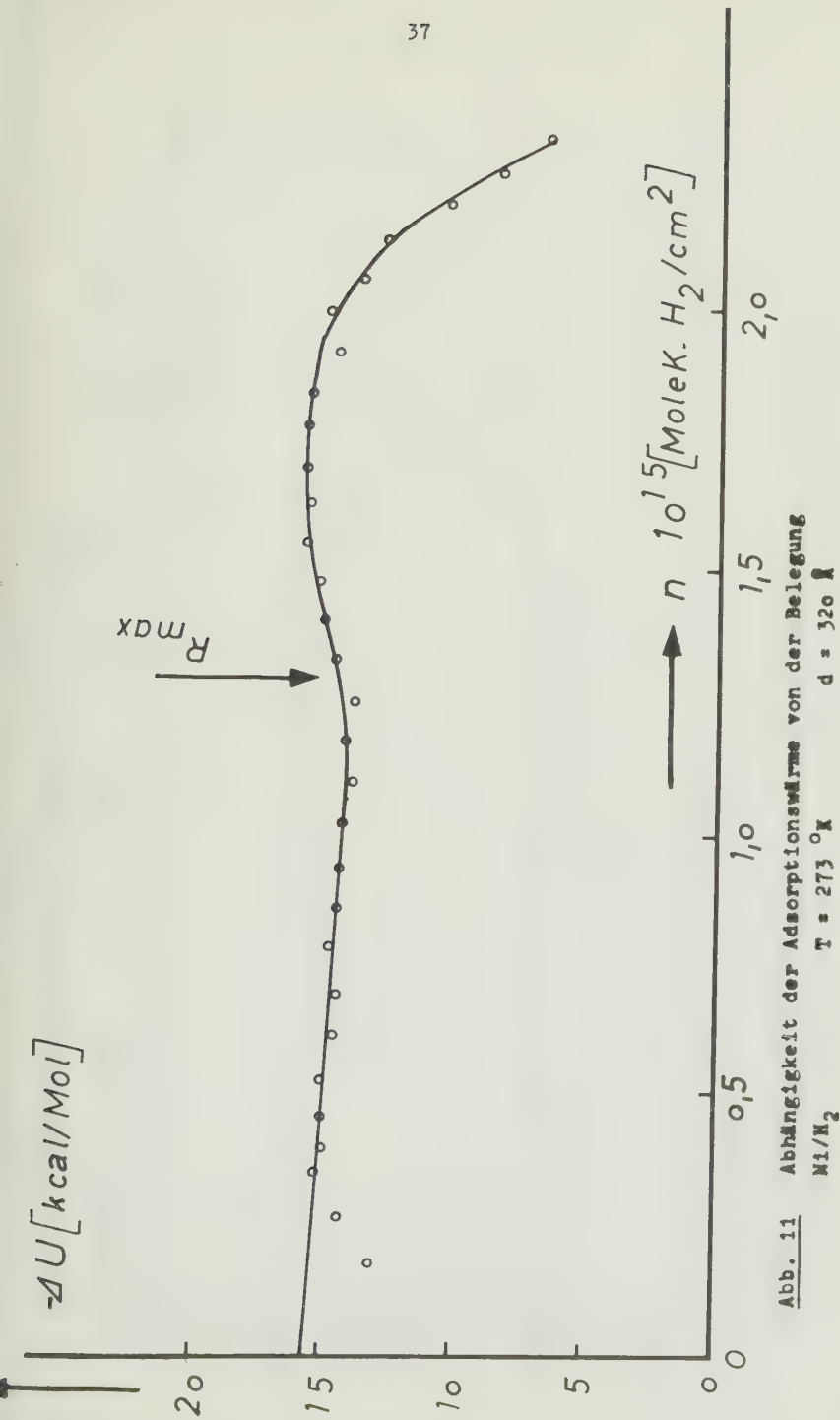


Abb. 11 Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung
 Ni/N_2 $T = 273^\circ K$ $d = 320 \text{ \AA}$

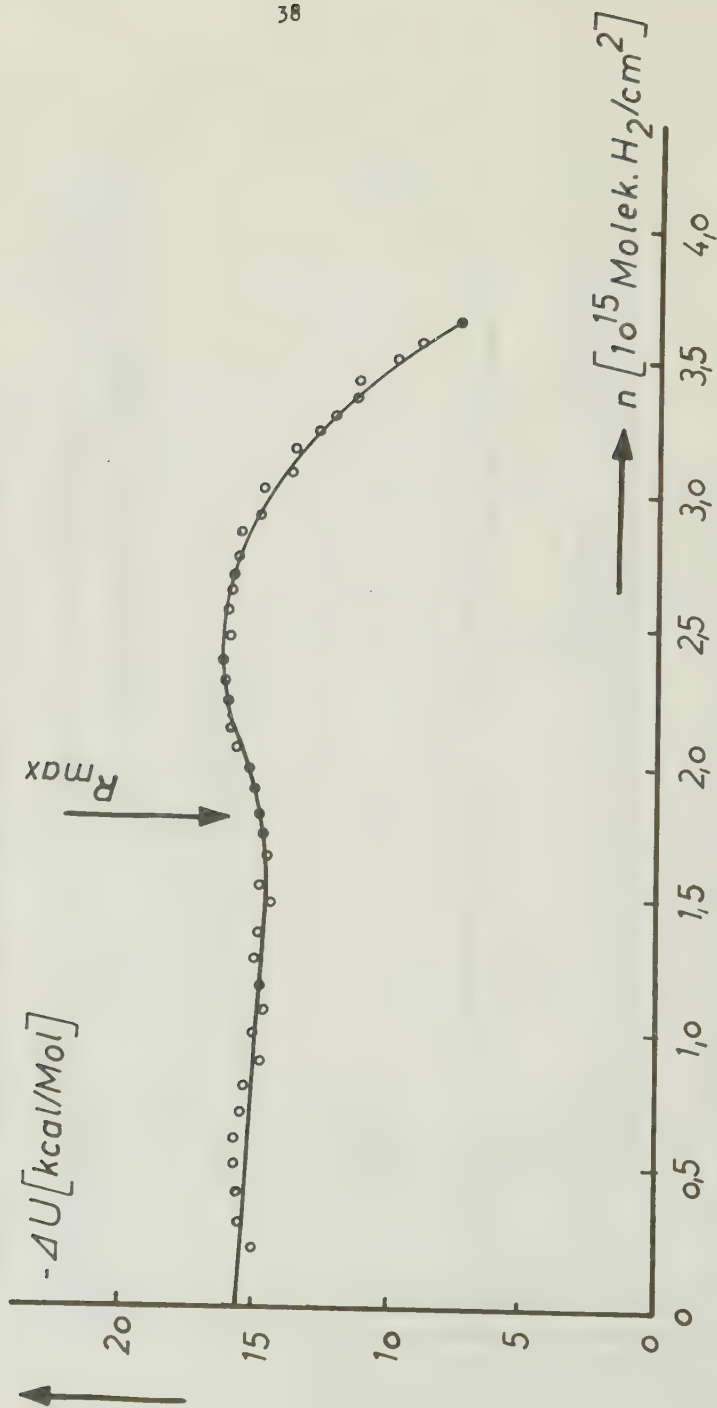


Abb. 12 Abhängigkeit der Adsorptionswärme von der Belegung

M_1/H_2 $T = 273^\circ K$ $d = 920 \text{ \AA}$

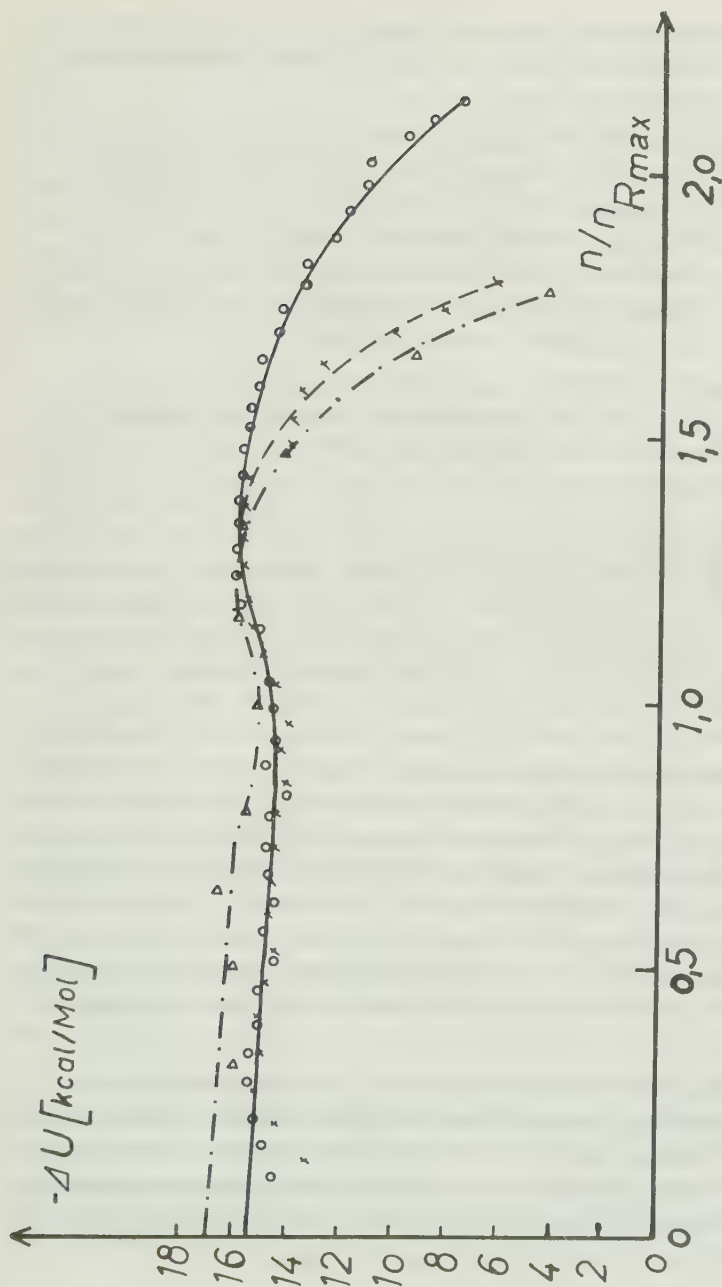


Abb. 13 Adsorptionswärmen der Abb. 10 - 12 in Abhängigkeit von der auf $R_{\max}$ normierten Belegung. N_2/H_2 $T = 273^\circ K$ $d = 50$ bis $920 \text{ \AA}$

wärmen nicht erklärt werden können, zumal gerade diese Schichtdicken die Wärmen nach geringeren Werten zu verschieben scheinen.

Deshalb muß als starker Einflußparameter - was die Größe der Adsorptionswärme betrifft - doch wieder eine etwaige Präadsorption der Filme mit Verunreinigungen in Betracht gezogen werden. Bröcker konnte zeigen, daß in einem Vakuum von 10^{-9} Torr aufgedampfte bzw. mit CO vorbelegte Filme eine um 2 - 3 kcal/mol höhere Adsorptionswärme als reine Filme aufweisen (28).

Wenn man bedenkt, daß keine der oben zitierten Untersuchungen an im UHV aufgedampften Filmen vorgenommen wurde, - Brennan z.B. dampft bei 10^{-8} Torr auf - werden die erheblichen Unterschiede in den Ergebnissen verständlich.

Daß bisher von anderen Laboratorien das Minimum in der Adsorptionswärme nicht aufgefunden wurde, ist noch aus einem anderen Grunde erklärbar. Die Empfindlichkeiten der gewöhnlich verwendeten Kalorimeter sind 80 - 500 mal geringer als die des zu diesen Untersuchungen benutzten. Selbst das empfindlichste, von Brennan verwendete Kalorimeter, ist noch um den Faktor 8 unempfindlicher (32). Daher sind die Wasserstoffmengen, die pro Zugabe auf den Film gegeben werden müssen, entsprechend größer, d.h. die jeweils gemessenen Wärmen nähern sich integralen Wärmen. Brennan muß sich bei einer Aufnahmekapazität seiner Filme, die der des 920 Å dicken Filmes entspricht, mit 3 bis 7 Zugaben begnügen, während die Kurve in Abb. 12 aus über 40 Meßpunkten gewonnen ist. Außerdem ist bei Brennan die Schwankungsbreite der Einzelmessung um die Schwerpunktskurve größer.

Interessanterweise weist bei genauer Betrachtung der Brennanschen Meßergebnisse ein Punkt, nämlich dort, wo bei den Untersuchungen dieser Arbeit das Minimum der Adsorptionswärme gefunden wird, ein deutliches Abweichen nach niedrigeren Werten von der Schwerpunktskurve auf, was allerdings auch rein zufällig sein kann.

Nach Untersuchungen von Suhrmann et al. (37) und Brennan (33) wird ein Film, der in zylindrischen Röhren aufgedampft ist, durch einzelne Gaszugaben in Stufen, ringförmig vom Einlaß her belegt, wenn das Gas durch das Rohr zugeführt wird. Vorausgesetzt dafür ist jedoch eine weit größere Adsorptionsgeschwindigkeit auf dem Film als Diffusionsgeschwindigkeit zu einem Adsorptionsplatz hin, eine Bedingung, die bei den meisten Chemisorptionsvorgängen, auch bei der hier untersuchten Wasserstoffadsorption auf Nickel, gegeben ist.

Bei zylindrischen Kalorimetern - Brennans Meßzelle ist 17 cm lang, bei einem Durchmesser von 3 cm - werden also bei einzelnen Gaszugaben, von der ersten und letzten abgesehen, gleichzeitig sowohl bis dahin unbelegte als auch schon vorbelegte Oberflächen bedeckt. Die Adsorptionswärmenbestimmung dürfte daher auch aus diesem Grunde weitgehend integrale Wärmen liefern, die bei mittleren Belegungsgraden ziemlich unabhängig von der Belegung sein sollten. Ein Minimum im Adsorptionswärmenverlauf wäre dann wegen der speziellen Eigenschaften dieses Kalorimetertyps nicht auffindbar.

Aus röntgenographischen Untersuchungen geht hervor, daß dünne Filme bis etwa $300 \text{ \AA}$ nahezu unabhängig von der Temperungstemperatur eine schwache Vorzugsorientierung nach $\{111\}$ aufweisen. Dickere Filme, mit einer Schichtdicke zwischen $300 \text{ \AA}$ und $3000 \text{ \AA}$, erhalten erst durch Temperung bei 210°C eine starke $\{111\}$ -Textur, wohingegen sie nach einer Temperung bei Zimmertemperatur sich in der Ausrichtung der Netzebenen nicht wesentlich von dünneren Filmen unterscheiden (18).

Ganz im Einklang damit stehen Untersuchungen über die Temperungsabhängigkeit des Austrittspotentials reiner, unterschiedlich dicker Filme (31). Die Abb. 14 gibt diesen Zusammenhang wieder. Die untere Kurve wurde für langsam aufgeheizte Filme erhalten, während die obere, gepunkt-

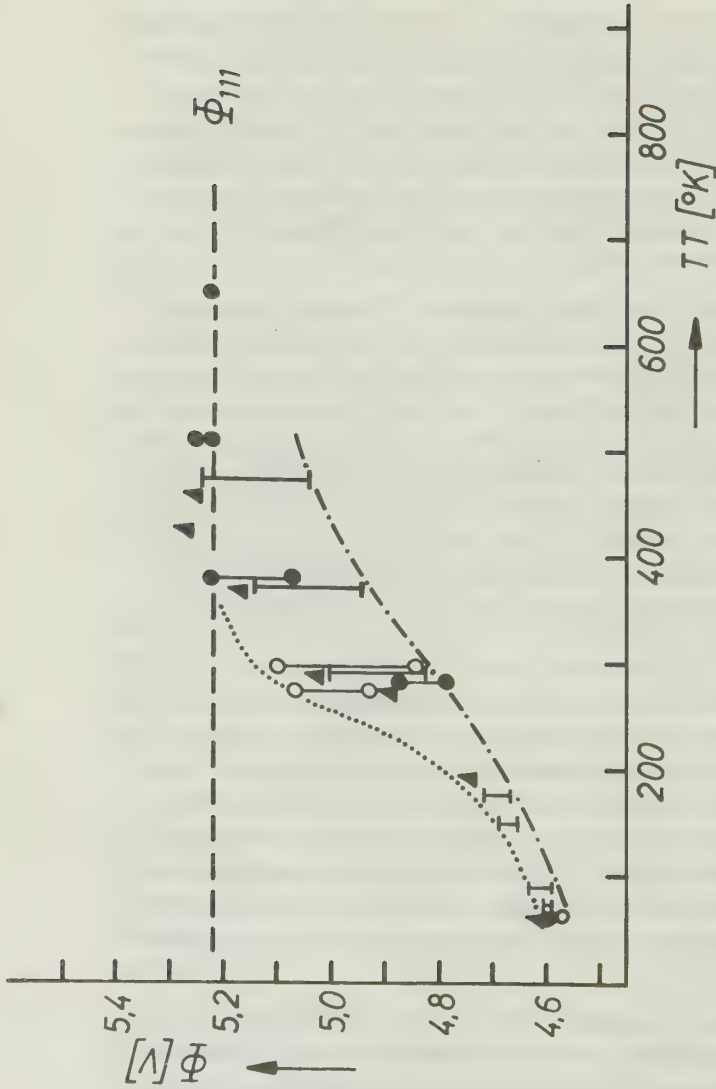


Abb. 14 Abhängigkeit des Austrittspotentials reiner Nickelfilme von der Temperatur nach Wölffing.
 -.-.- langsam aufgeheizte Filme
 schnell aufgeheizte Filme

tete für schnell aufgeheizte Filme charakteristisch ist. Die Punkte zwischen diesen begrenzenden Kurven wurden bei dazwischenliegenden Aufheizbedingungen gewonnen. Der den schnell aufgeheizten Filmen entsprechende Kurvenverlauf nähert sich bereits bei einer Temperatur von von 350°K , also dort, wo die in dieser Arbeit verwendeten Filme getempert worden sind, einem Grenzwert, der dem Austrittspotential reiner, $\{111\}$ -orientierter Nickeloberflächen ($\phi = 5,22 \text{ V}$) entspricht. Die untere Kurve erreicht diesen Grenzwert auch bei den höchsten Endtemperaturtemperaturen nicht. Man weiß aus anderen Untersuchungen, daß alle anderen Flächen, insbesondere höher indizierte Flächen, ein niedrigeres Austrittspotential aufweisen.

Bei den stets schnell aufgeheizten Filmen dieser Arbeit dürfte also eine Vorzugsorientierung nach $\{111\}$ vorliegen, die durch die Schichtdicke nicht wesentlich beeinflusst wird.

Im Lichte dieser Erörterungen wird es daher verständlich, warum die Adsorptionswärme an den hier untersuchten Filmen weitgehend schichtdickenunabhängig ist, da die relative Häufigkeit der verschiedenen indizierten Flächen nicht verändert wird.

Abschließend sei erwähnt, daß nach neuesten Untersuchungen an Nickel auf SiO_2 ein analoger Verlauf der differentiellen Adsorptionswärmen mit der Belegung gefunden wird. Auch stimmt hier der anfänglich gemessene Wert von 18 kcal/mol mit dem in diesem Laboratorium bestimmten überein (35).

Auch ist aus LEED-Untersuchungen an $\text{Ni-}\{110\}$ -Flächen ein Wert für die Adsorptionswärme des Wasserstoffs von 18 kcal/mol bestimmt worden (36).

3.3. Adsorptionswärme und Widerstandsänderung bei 178 °K

und Diskussion der Temperaturabhängigkeit

Nach den Untersuchungen von Bröcker (28) nimmt die Adsorptionswärme des Wasserstoffs an Nickel bei 77 °K mit fortschreitender Belegung von anfangs 18 kcal/mol kontinuierlich bis 5 kcal/mol bei monoatomarer Bedeckung des Filmes ab.

Im Gegensatz dazu wird bei 273 °K (15) zwar anfänglich ein ähnlicher Verlauf beobachtet, jedoch wird, wie vorher schon erwähnt, nach Durchschreiten eines Minimums ein Wiederanstieg auf den anfänglichen Wert registriert. Bei monoatomarer Belegung geht die Adsorptionswärme dann ebenfalls auf 5 kcal/mol zurück.

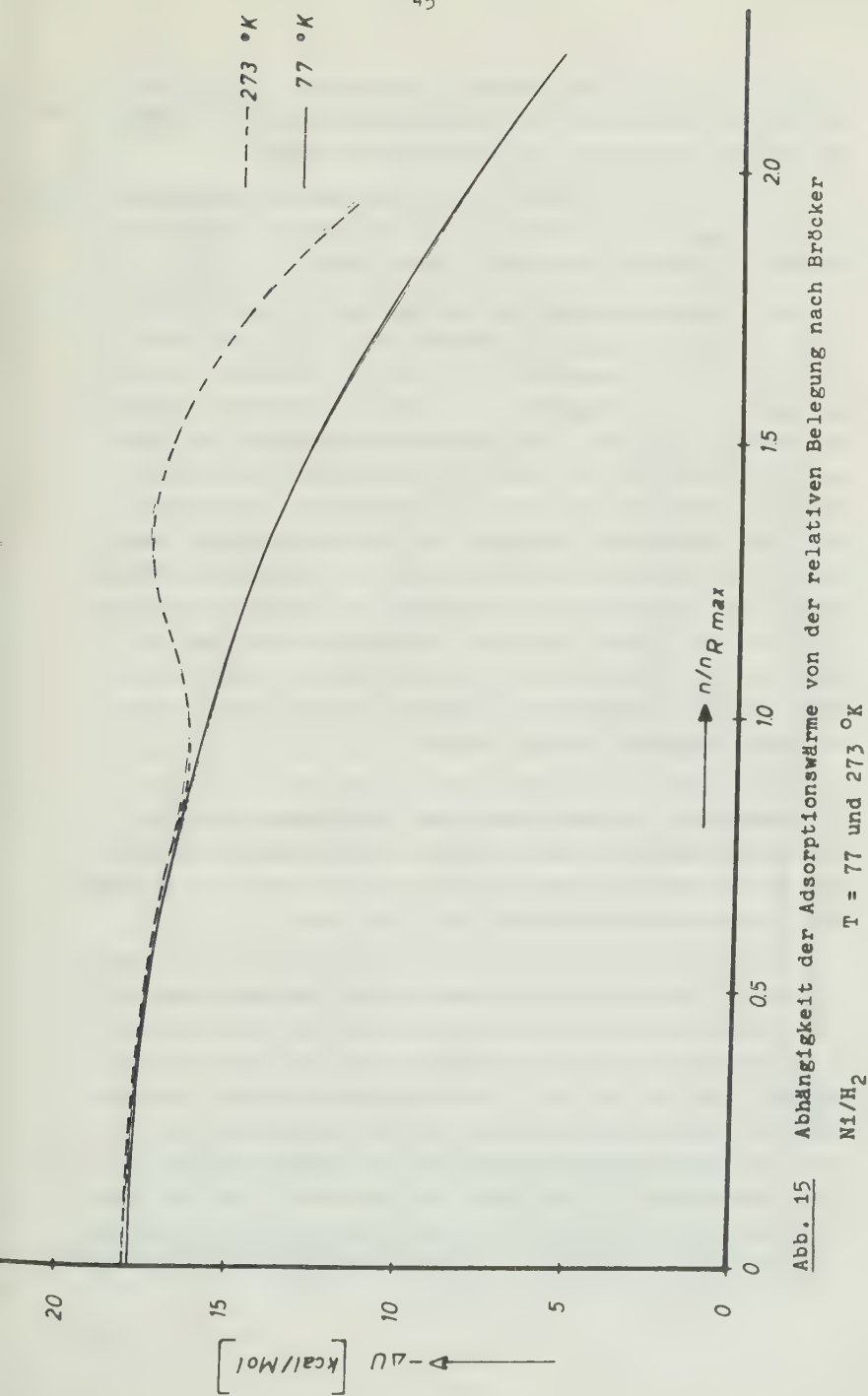
In der Abb. 15 sind für einen Vergleich die von Bröcker bei 77 und 273 °K gemessenen Adsorptionswärmen über einem auf $n_{R_{\max}}$ normierten Belegungsmaßstab dargestellt.

Es sollte zwischen 77 und 273 °K eine Temperatur existieren, bei der die Ausbildung des Maximums erstmalig möglich wird. Aus Untersuchungen mit dem Feldemissionsmikroskop (38) geht hervor, daß eine freie Diffusion des Wasserstoffs über verschieden indizierte Flächen erst oberhalb von etwa 240 °K mit einer Aktivierungsenergie von 7 kcal/mol auftritt.

Isotopenaustauschuntersuchungen (16,26) zeigen jedoch, daß auch schon bei Temperaturen über 150 °K eine begrenzte Mobilität der Chemisorptionsphase vorhanden sein muß, dann oberhalb dieser Temperatur nehmen chemisorbierte Wasserstoffisotope am Austausch mit der Gasphase teil.

Bei 77 °K ist chemisorbierter Wasserstoff immobil.

Eine mögliche Erklärung für das Zustandekommen des Maximums in der Adsorptionswärme liegt in der Beweglichkeit des Wasserstoffs bei 273 °K.



Als Folge der oben erwähnten Tatsachen sollte dann der Verlauf der Wärmen mit der Belegung bis 150°K dem bei 77°K ermittelten in jedem Falle gleichen.

Von 150°K bis 240°K wird dieser Verlauf dann auftreten, wenn nur eine völlig freie Diffusion des Wasserstoffs das Maximum entstehen lassen kann.

Zur Prüfung dieser Hypothese wurden die Adsorptionswärme und die Widerstandsänderung bei 178°K an einem $80 \text{ \AA}$ dicken Film gemessen. Die Abb. 16 gibt den typischen Verlauf der zwei Meßgrößen bei dieser Temperatur wieder. Man erkennt eine ähnliche Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme wie bei 273°K . Nach Durchschreiten des Minimums wird ein Wiederanstieg beobachtet. Bei dieser tieferen Temperatur erscheint das Minimum nicht so ausgeprägt wie dort. Auch scheint sich ein insgesamt stärkerer Abfall mit der Belegung zu ergeben. Der anfängliche Wert von fast 16 kcal/mol liegt um 1 kcal/mol niedriger als der bei 273°K gemessene. In Anbetracht der Schwierigkeit der Messung bei 178°K sollten daraus jedoch keine weiteren Schlüsse gezogen werden.

Der Widerstand verläuft analog dem bei 273°K gefundenen. Das Widerstandsmaximum fällt nahezu mit dem Adsorptionswärmeminimum zusammen. Allerdings erscheint der Abfall nach dem Maximum in seiner Gesamtheit betrachtet nicht so stark wie bei 273°K zu sein.

Diese Ergebnisse machen es sehr wahrscheinlich, daß die Beweglichkeit des Wasserstoffs für den Wiederanstieg der Adsorptionswärme nach halbatomarer Belegung verantwortlich ist. Dabei ist offenbar keine völlig freie Diffusion, wie sie bei 273°K vorliegt, notwendig, denn der gleiche Adsorptionswärmenverlauf tritt auch bei 178°K auf, wo sehr wahrscheinlich nur eine begrenzte Beweglichkeit vorhanden ist. Das läßt den Schluß zu, daß zur Ausbildung des Maximums die H-Atome in solche Positionen gelangen müssen, die sich von ihren anfänglichen, statistisch

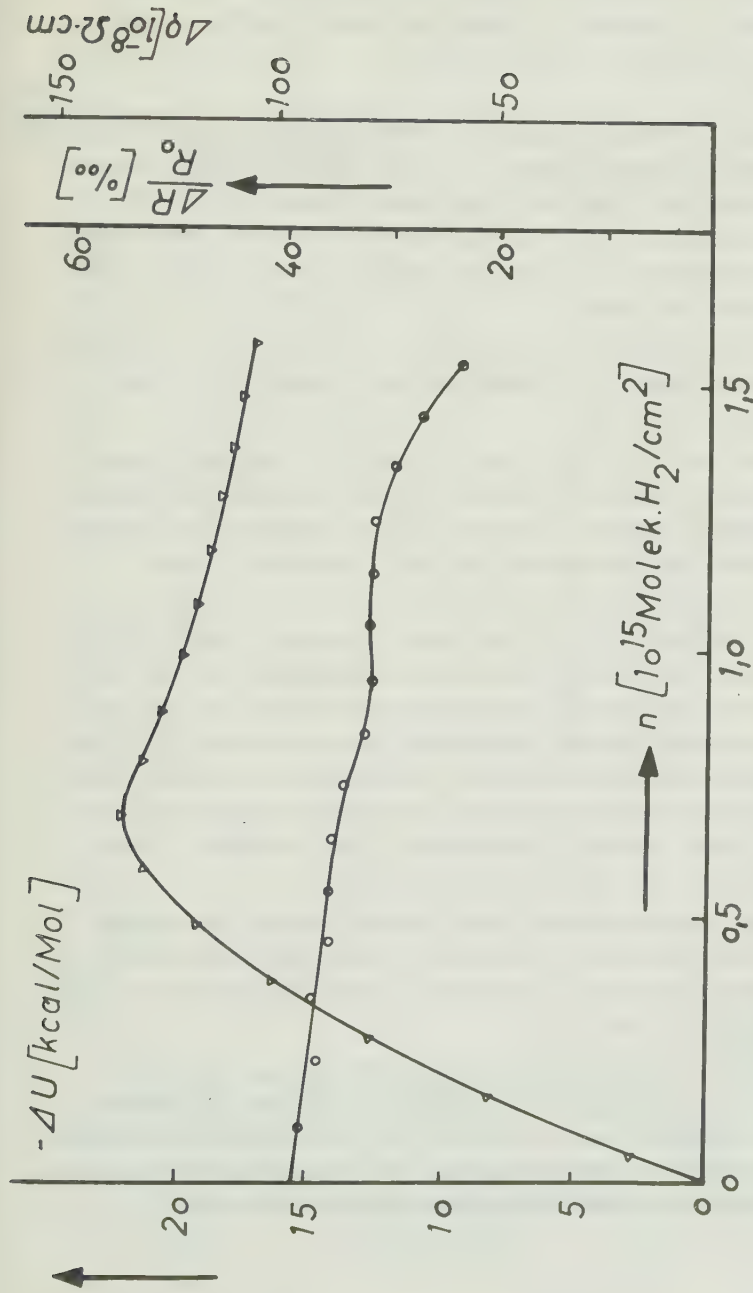


Abb. 16 Änderung des spezifischen und des relativen Widerstandes und der Absorptionswärme mit der Belegung H_2/N_2 $T = 178^\circ \text{K}$

verteilten Adsorptionsplätzen durch kurze Diffusionswege und über niedrige Potentialschwellen erreichen lassen. Die dazu notwendige Aktivierungsenergie sollte wesentlich kleiner als 7 kcal/mol sein.

3.4. Widerstandsänderung als Folge der Adsorption bei 373°K

Widerstandsmessungen im System Ni/H bei 373°K wurden anlässlich des Versuchs, bei dieser Temperatur Adsorptionswärmewerte zu erhalten, vorgenommen. Die erreichte Temperaturstabilität war schließlich jedoch nur für jene Messungen genügend.

Zunächst war es nicht sicher, ob Nickelfilme bei dieser hohen Temperatur überhaupt noch Wasserstoff chemisorbieren können.

Die Abb. 17 zeigt den an einem 80 Å dicken Film gemessenen Widerstandsverlauf mit der Belegung bis zu einem Gleichgewichtsdruck von $5 \cdot 10^{-5}$ Torr. Der Film war wegen der hohen Meßtemperatur bei 400°K getempert worden.

Man kann feststellen, daß bei 373°K durchaus noch eine Adsorption des H₂ am Nickel auftritt, jedoch ist die maximale Belegbarkeit erheblich eingeschränkt. Sie beträgt nur 28 % einer monoatomaren Belegung. Der Verlauf der Widerstandskurve entspricht völlig dem bei 273°K bis zum gleichen Bedeckungsgrad. Abpumpversuche zeigen, daß der Wasserstoff vollständig bei dieser Temperatur von der Oberfläche entfernt werden kann. Die abgepumpte Menge entspricht der insgesamt zugegebenen.

Diese Erscheinung steht im Einklang mit den später erwähnten Desorptionsspektren, wonach schon bei 380°K das bei der höchsten Temperatur erscheinende Desorptionsmaximum auftritt.

In der Abb. 18 ist dargestellt, welche Teilstücke der Widerstandskurve bei 77°K nach Temperaturerhöhung noch ermittelt werden können. Der die Widerstandserhöhung hervorrufende Vorgang bei der Adsorption dürfte jedoch von der Temperatur unabhängig sein.

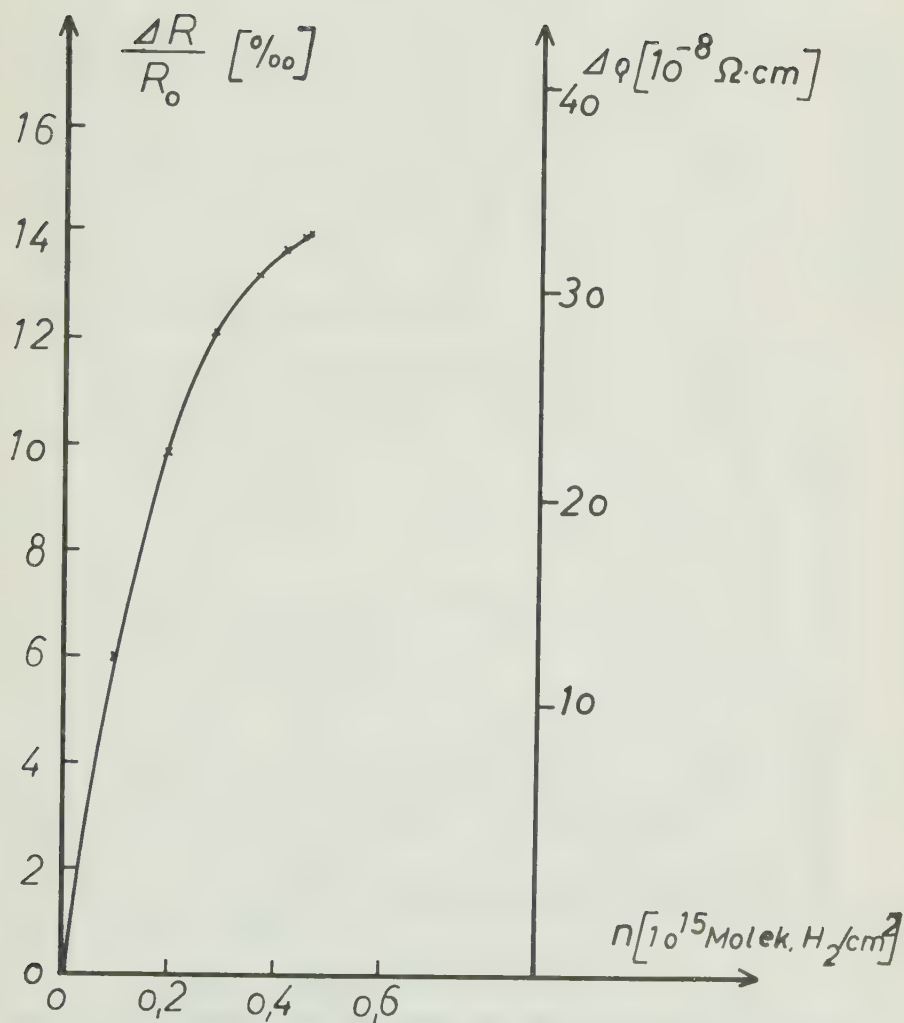


Abb. 17 Abhängigkeit der relativen und der spezifischen Widerstandsänderung von der Belegung

Ni/H_2

$T = 373^\circ \text{K}$

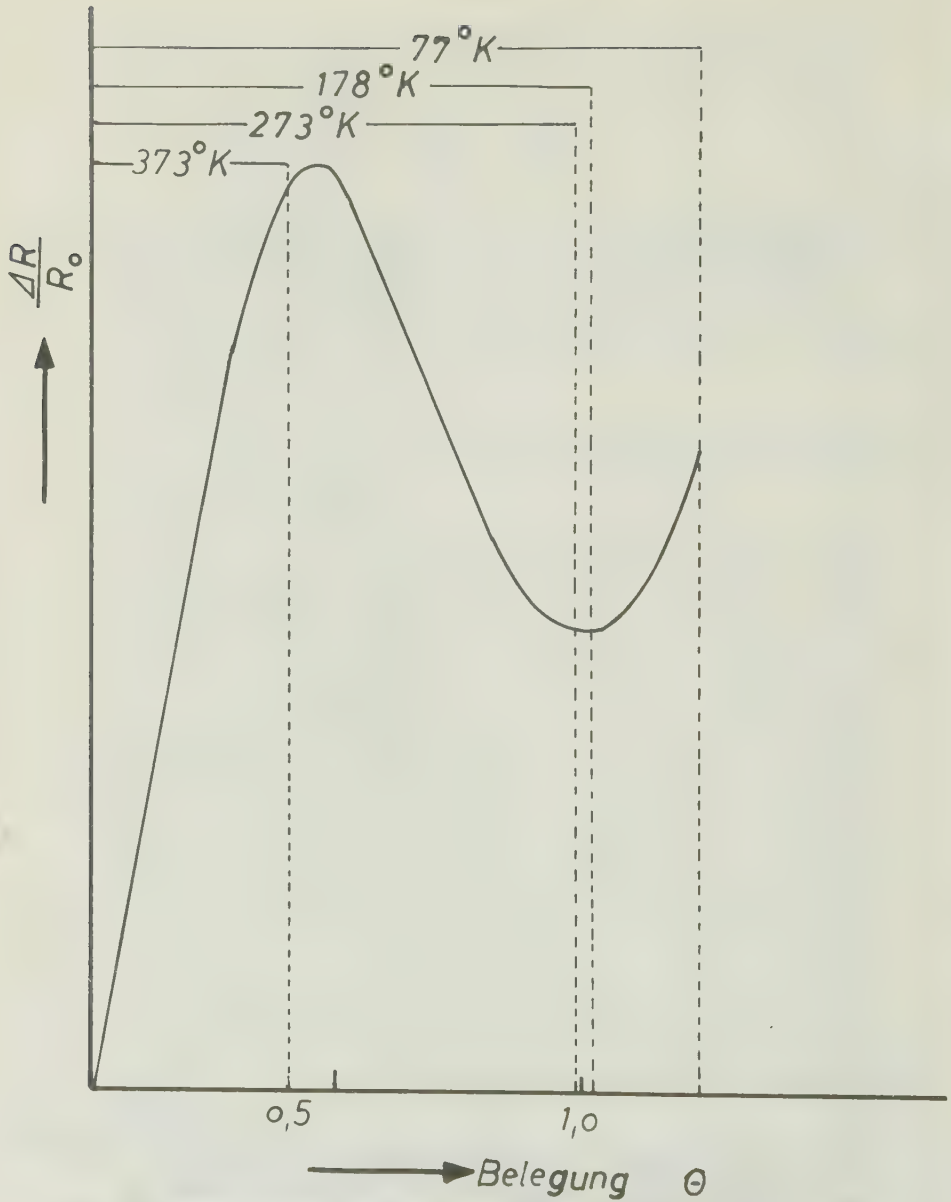


Abb. 18 Abhängigkeit der relativen Widerstandsänderung von der Belegung. Angabe der Teilstücke der Kurve bei 77 °K, die bei der angegebenen Temperatur noch ermittelt werden können.

4. Thermische Desorption und Desorptionsspektren

Die Desorptionsspektrometrie bietet die Möglichkeit, Wechselwirkungen zwischen Gasen und Adsorbentien zu untersuchen. Die Technik besteht darin, daß man das Adsorbens, auf dem die Adsorption stattgefunden hat, von einer gegebenen Temperatur ausgehend erwärmt. In geschlossenen Systemen führt das zu einem Anstieg des Druckes über dem Adsorbat. Aus der Kinetik dieses Vorganges lassen sich Rückschlüsse auf die Geschwindigkeiten der Oberflächenprozesse und Aktivierungsenergien für die Desorption ziehen, die zum Auftreten von Molekeln in der Gasphase führen.

4.1. Theoretische Grundlagen (40)

In geschlossenen Systemen kann die Zahl der Teilchen, die von einem Substrat desorbieren aus dem idealen Gasgesetz erhalten werden

$$- \Delta n = \frac{V \cdot \Delta P}{k T \cdot A} \quad (1)$$

wobei

n die Zahl der adsorbierten Teilchen pro cm^2

V das Volumen des Systems

A die Fläche des Adsorbens

ist.

Da alle Vakuumsystem Pumpen enthalten, - die meisten Desorptionsversuche werden mit einem kontrollierten Abpumpen der Gasphase ausgeführt - ist in der Praxis kein System abgeschlossen.

Die zeitliche Änderung der Molekeln über dem Substrat ist dann gegeben durch:

$$\frac{dN}{dt} = -A \frac{dn}{dt} - \frac{S}{V} N + L \quad (2)$$

Hier ist

S die vereinigte Pumpgeschwindigkeit aller Pumpen

L die Summe aller Entstehungsquellen von Molekeln für die Gasphase mit Ausnahme des Substrats.

Wenn $T = T_0$ und T_0 die Temperatur der Umgebung ist, so erhält man:

$$N = \frac{P V}{k T_0} \quad (3)$$

Durch Einsetzen in (2) folgt:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{A k T_0} \left[\frac{dP}{dt} + \frac{S}{V} P - \frac{L k T_0}{V} \right] \quad (4)$$

Im stationären Zustand vor dem Aufheizen gilt:

$$\frac{dP}{dt} = 0; \quad \frac{dn}{dt} = 0; \quad P = P_0$$

Daher ist

$$P_0 = \frac{L k T_0}{S} \quad (5)$$

Durch Einsetzen von P_0 und $P - P_0 = \Delta P$ in (4) erhält man:

$$-\frac{dn}{dt} = \frac{V}{A k T_0} \left[\frac{d \Delta P}{dt} + \frac{S}{V} \Delta P \right] \quad (6)$$

Diese Gleichung gibt die von der Oberfläche desorbierenden Teilchenzahl in Abhängigkeit von der Zeit wieder. Das ist genau die Information, die man aus thermischen Desorptionsspektren gewinnen kann.

Unter isothermen Bedingungen kann dn/dt durch die Polanyi-Wigner-Gleichung angegeben werden:

$$-\frac{dn}{dt} = v_z n^z \exp \left[-\frac{\Delta E}{R T} \right] \quad (7)$$

Wobei

z die Reaktionsordnung des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes des Desorptionsprozesses

v_z der Frequenz-Faktor

ΔE die Aktivierungsenergie für die Desorption ist.

Die Integration der Beziehung (7) ist unter thermischen Desorptionsbedingungen ein schwieriges Problem, da ΔE eine Funktion der jeweiligen Belegung n und T eine Funktion der Zeit ist.

Eine kinetische Analyse von Desorptionsspektren ist meistens sehr schwierig, da die Gestalt der Spektren von vielen Parametern beeinflusst wird.

Zur Illustration seien im folgenden die Auswirkungen einiger Einflußgrößen diskutiert (40).

Druck-Zeit-Kurven werden in ihrer Form wesentlich durch die Reaktionsordnung des Desorptionsprozesses bestimmt. Die Kurve einer Reaktion 1. Ordnung ist unabhängig von der Anfangsbelegung, während eine Desorption 2. Ordnung die Druckkurve stark zu kleineren Zeiten verschoben wird, wenn die anfängliche adsorbierte Menge vergrößert wird. Allerdings wird der Druckverlauf bei einer Reaktion 1. Ordnung durch ein belegungsabhängiges ΔE ebenfalls abhängig von der Anfangsbelegung. Bei einer Reaktion 2. Ordnung werden die Verhältnisse in diesem Falle nahezu undurchsichtig.

Die Erwärmungsgeschwindigkeit und die Pumpgeschwindigkeit haben entgegengesetzten Einfluß auf die Teilchenzahl bzw. auf den Druck über dem Substrat. Im allgemeinen kann eine erhöhte Aufheizgeschwindigkeit eine durch Abpumpen verursachte Druckabnahme kompensieren. Dadurch wird allerdings nicht nur eine Erhöhung der Maxima erzielt, sondern diese werden auch zu höheren Temperaturen verschoben.

Eine Vergrößerung der Pumpgeschwindigkeit bei konstanter Erwärmungsgeschwindigkeit verkleinert die Peakhöhe, hat jedoch nur unwesentlichen Einfluß auf die zugehörige Temperatur T_p .

Eine Oberflächenheterogenität des Substrates, wie sie bei Filmen in der Regel vorliegt, bewirkt einen Kompensationseffekt (41). Dieser läßt die Druckmaxima zusammen-

rücken, die bei Desorption einer Substanz von verschiedenen Oberflächen auftreten können.

Unter bestimmten Voraussetzungen läßt sich ΔE aus den zugehörigen Temperaturen der Druckpeaks ermitteln. Dabei muß u.a. eine lineare Änderung der Substrattemperatur mit der Zeit, d.h. $T = a + bt$, und die Aktivierungsenergie als unabhängig von der Belegung betrachtet werden. Man erhält dann:

$$\begin{aligned} \frac{\Delta E}{R T_p^2} &= \frac{v_1}{b} \exp - \left[\frac{\Delta E}{R T_p} \right] & z = 1 \\ &= 2 \frac{n_p v_2}{b} \exp - \left[\frac{\Delta E}{R T_p} \right] & z = 2 \end{aligned}$$

wobei

T_p die Temperatur des Druckmaximums

n_p die Belegung bei $T = T_p$

ist. Für eine Reaktion 2. Ordnung gilt $n_p \approx n_0/2$.

Man sieht, daß T_p bei $z = 1$ unabhängig von der Anfangsbelegung ist.

Im Fall der 2. Reaktionsordnung hängt T_p von n_0 ab. Wenn man $\log (n_0 T_p^2)$ gegen $1/T_p$ aufträgt, kann man ΔE aus der Steigung der dann erhaltenen Geraden ermitteln. v_2 wird dann durch Substitution berechnet.

4.2. Meßergebnisse und ihre Diskussion

Aus der Tabelle 1 ist zu entnehmen, daß in der Literatur zur Zeit fünf verschiedene Desorptionsmaxima des an Nickelfilmen adsorbierten Wasserstoffs diskutiert werden. Sawtschenko und Boreskow (42) untersuchten den Temperaturbereich von 77°K bis Zimmertemperatur und fanden 3 verschiedene, von ihnen mit γ_1 , γ_2 , α bezeichnete Druckmaxima im Desorptionsspektrum. Völter (43) beobachtete den γ_1 -Peak nicht, konnte aber durch Ausdehnung des Meßbereichs bis über 500°K oberhalb Zimmertemperatur zwei weitere, mit β_1 und β_2 bezeichnete Zustände feststellen.

Eigene Untersuchungen ergaben bei relativ dicken Nickelfilmen ($d > 3000 \text{ \AA}$), die allerdings einen geringeren Sauberkeitsgrad aufwiesen als die üblicherweise verwendeten Filme von etwa $100 \text{ \AA}$ Dicke, ebenfalls bei den von Sawtschenko und Boreskow angegebenen Temperaturen Druckmaxima im Desorptionsspektrum, wie die Kurve 1 in Abb. 19 zeigt. Bei dünnen extrem sauberen Filmen traten jedoch die γ_2 und α zugehörigen Peaks nicht auf (Kurve 2 in Abb. 19). Allenfalls könnte der abgeschwächte Abfall der Hochtemperaturflanke des γ_1 -Peaks auf Reste eines γ_2 -Peaks hinweisen. Daß die vom Ionisationsmanometer registrierten Drucke bei Kurve 2 wesentlich niedriger liegen als bei Kurve 1, ist auf die beträchtlich geringere Aufnahmekapazität der dünneren Filme zurückzuführen. Die in Tabelle 1 aufgeführten Desorptionstemperaturen der Maxima weisen je nach Versuchsdurchführung etwas unterschiedliche Werte auf. Das ist im wesentlichen die Folge einer unsicheren Temperaturmessung und, wie oben ausgeführt, einer unterschiedlichen Pump- und Erwärmungsgeschwindigkeit. Besonders genau dürften die in der 4. Zeile angegebenen Werte sein, die mit dem Widerstandsthermometer des Kalorimeters gemessen worden sind. Die Temperaturangaben für die β -Peaks sind in bester Übereinstimmung mit den Angaben von Völter.

Tab. 1: Zusammenstellung der beobachteten Druckmaxima
(Temperaturen in grad. Kelvin)

Bezeichnung Autor	γ_1	γ_2	α	λ_1	λ_2
1 Sawtschenko u. Borezkow ⁴²⁾	$<135^\circ$	$135-150^+$	>195	+	+
2 Völter ⁴³⁾	-	170	200	310	360-400
diese Arbeit, 3 nicht sehr sauberer Film von $> 3000 \text{ \AA}$ Dicke	90	140	200	>260	+
diese Arbeit, 4 sauberer Film von $75 \text{ \AA}$ Dicke	90	(130)	-	310	380
diese Arbeit, 5 nicht sehr sauberer Film von $440 \text{ \AA}$ Dicke	90	130 150	240	285	330
5a derselbe Film massenspekt.	90 H_2	135 155 Ar CH_4	260 275 N_2 CH_4	285 H_2	330 H_2

⁺ besonders nach Adsorption atomaren Wasserstoffs

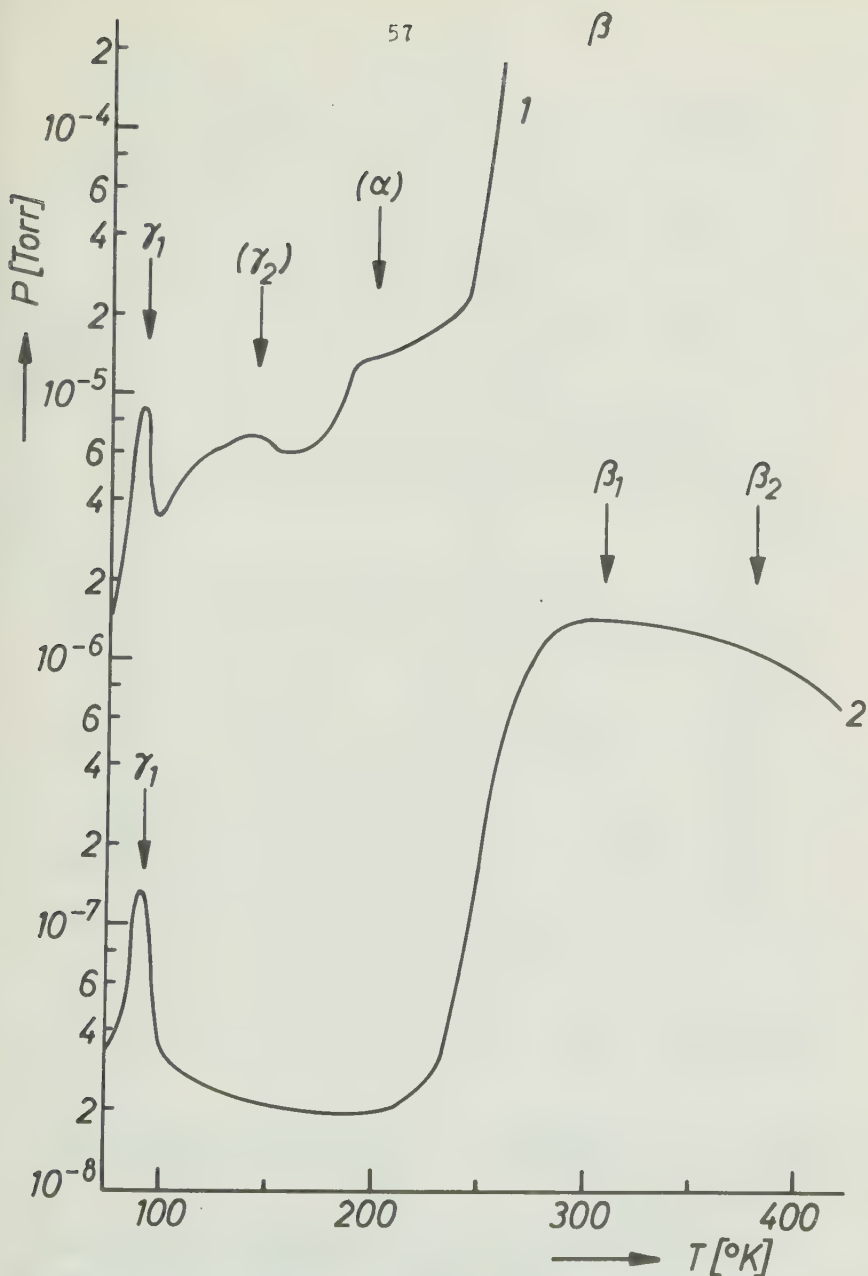


Abb. 19 Desorptionsspektrum nach vollständiger Beladung eines Nickelfilms von 3000 Å Dicke (Kurve 1) und eines Nickelfilms von 75 Å Dicke (Kurve 2) mit Wasserstoff. Druck in Stickstoffäquivalenten

Das Auftreten bzw. Fehlen der γ_2 - und α -Zustände bei den dicken bzw. dünnen Filmen kann entweder auf eine unterschiedliche Struktur der Filme (18) oder auf den Einfluß einer Vorbelegung mit Fremdgasen zurückgeführt werden (15). Um diese Frage zu klären, wurde ein $440 \text{ \AA}$ dicker Nickelfilm mit Wasserstoff mehr als monoatomar belegt. Sein Desorptionsspektrum ist in Abb. 20 (Kurve 1) wiedergegeben. Es liegt, wie ein Vergleich mit den Kurven der Abb. 19 zeigt, zwischen den dort aufgeführten Extremfällen. Außer dem Gesamtdruck wurden bei diesem Spektrum auch die Partialdrucke ermittelt. Aus der Kurve 2 in Abb. 20 erkennt man, daß nur die Druckmaxima bei 90, 285 und 330°K auf eine Wasserstoffdesorption zurückzuführen sind.

Die Abb. 21 enthält den Partialdruckverlauf für die weiteren, im Massenspektrum festgestellten Gase, Argon (1), Methan (2) und Stickstoff (3). Die Summe dieser drei Partialdrucke gibt die Kurve 4 wieder. Ihr Maximum zwischen 100 und 200°K entspricht in Form und Größe der Differenz der Kurven 1 und 2 in Abb. 20. Das Maximum zwischen 220 und 300°K läßt sich aus den Abweichungen der Kurven in Abb. 20 nicht eindeutig ablesen, da seine Größe nur wenige Prozent des in diesem Temperaturbereich stark ansteigenden Wasserstoffpartialdrucks ausmacht. Daß die Kurven 1 und 2 in Abb. 19 oberhalb 280°K nicht exakt übereinstimmen, hat seine Ursache in der nicht mehr linearen Anzeige des Massenfilters. Andere Gase als Wasserstoff konnten bei diesen Temperaturen nur in völlig untergeordnetem Maße gefunden werden ($< 1 \%$).

Das Desorptionsspektrum stellt demnach eine Überlagerung der Desorption von Wasserstoff, Argon, Stickstoff und Methan dar. Argon und Stickstoff dürften noch von der Herstellung in dem spektralreinen Nickel enthalten gewesen sein. Das Methan entsteht nach massenspektrometrischen Isotopen-Untersuchungen von Borgmann (57) aus der Reaktion des Wasserstoffs mit auf dem Film befindlichen Kohlenstoff oder CO.

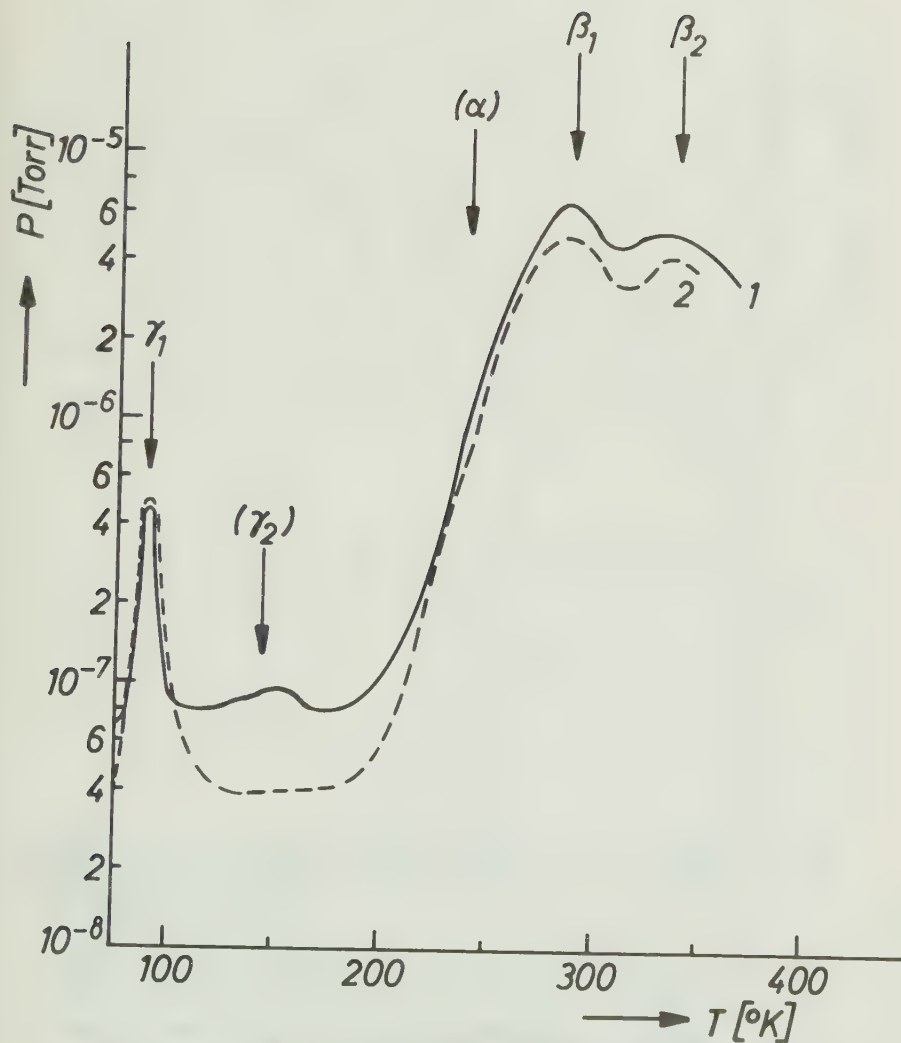


Abb. 20 Desorptionsspektrum nach vollständiger Beladung
eines 440 Å dicken Nickelfilms:
Kurve 1: Gesamtdruck
Kurve 2: Wasserstoff-Partialdruck
Drucke in Stickstoffäquivalenten

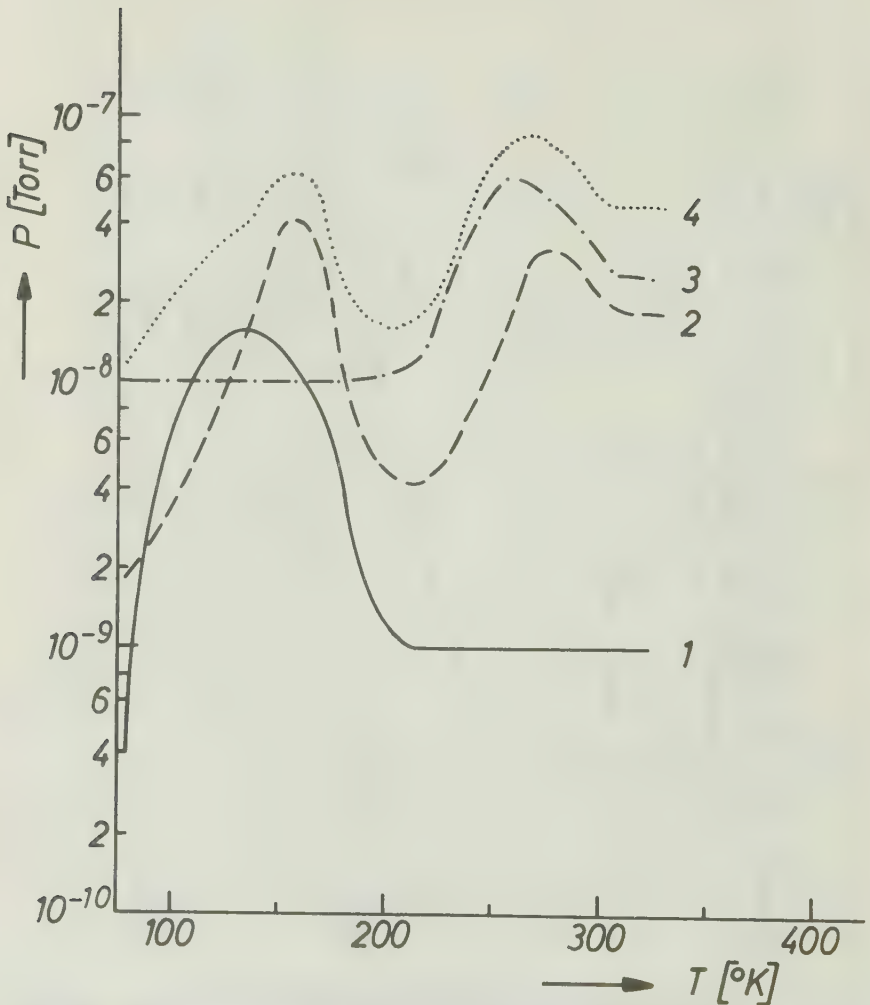


Abb. 21 Desorptionsspektrum nach vollständiger Beladung eines 440 Å dicken Nickelfilms:
 Kurve 1: Argon-Partialdruck
 Kurve 2: Methan-Partialdruck
 Kurve 3: Stickstoff-Partialdruck
 Kurve 4: Summe der Partialdrucke von Ar, CH₄ und N₂
 Drucke in Stickstoffäquivalenten

Die Menge der insgesamt desorbierten Fremdgase (Ar , N_2 und CH_4) beträgt 0,5 % des desorbierten Wasserstoffs. Aus Abb. 22b ergibt sich, daß schon unterhalb von 450°K das gesamte, bei 77°K adsorbierte Gas wieder abgepumpt werden kann. Infolgedessen können oberhalb des H_2 -Peaks keine weiteren Desorptionsmaxima des Wasserstoffs mehr auftreten. Bei reinen Filmen treten also nach der Adsorption molekularen Wasserstoffs nur drei Desorptionsmaxima auf, die dem Wasserstoff zuzuschreiben sind. Alle übrigen beobachteten Maxima und Schultern haben sich als Störungen durch Verunreinigungen erwiesen.

Von besonderem Interesse ist es, diese drei, sich durch die Größe der Aktivierungsenergie für die Desorption unterscheidenden Adsorptionszustände des Wasserstoffs den bereits früher untersuchten Einflüssen der Wasserstoffadsorption auf die physikalischen Eigenschaften des Adsorbens zuzuordnen.

Die Abb. 23 gibt die - auch von anderen Autoren - beobachtete Änderung des elektrischen Widerstandes eines Nickelfilms bei der Wasserstoffadsorption bei 77°K wieder. Neuere Untersuchungen (16) haben gezeigt, daß sowohl bei 77°K als auch bei 273°K das Minimum der Widerstandskurve mit der monoatomaren, ihre Maximum mit der halbatomaren Wasserstoffbelegung zusammenfällt.

Der Nickelfilm wurde zunächst bei 77°K bis $\theta = 0,4$ (Pfeil 1 in Abb. 23) mit Wasserstoff belegt. Bei der sich anschließenden Erwärmung (Kurve 1 in Abb. 22a und 22b) setzt eine merkliche Desorption erst oberhalb von 300°K ein. Man beobachtet ein Desorptionsmaximum bei 380°K . Wie aus Abb. 22b hervorgeht, wird oberhalb 450°K (Endwert der Kurve 1) kein weiterer Wasserstoff mehr desorbiert. Die abgepumpte Menge entspricht der insgesamt adsorbierten.

Deshalb konnte derselbe Film bei 77°K erneut mit Wasserstoff beladen werden, jetzt bis $\theta = 1,0$ (Pfeil 2), das heißt genau bis zur monoatomaren Belegung. Die Desorption setzte bereits bei 230°K ein. Die Druckkurve (2)

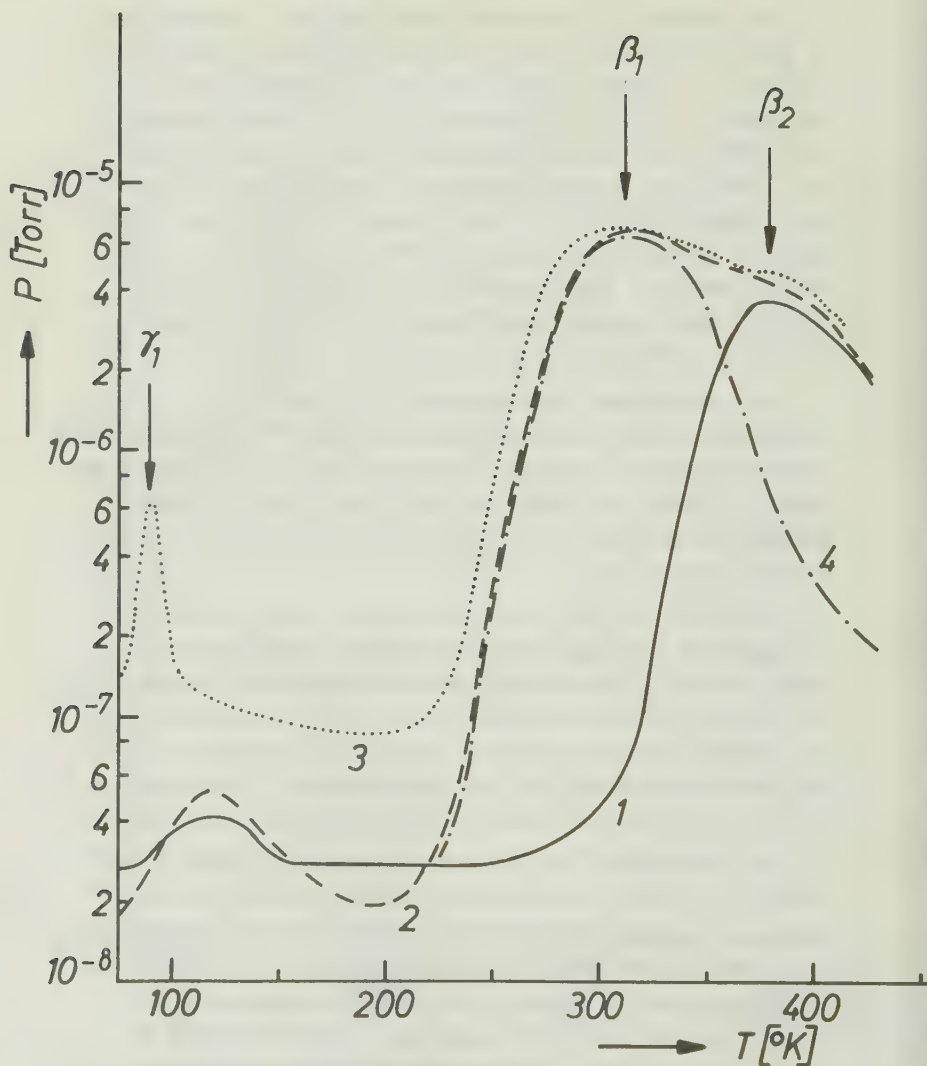


Abb. 22 a Desorptionsspektrum nach Belegung eines 75 Å dicken Nickelfilms mit Wasserstoff:
 Kurve 1: $\Theta = 0,4$; β_2 -Peak
 Kurve 2: $\Theta = 1,0$; β_2 - und β_1 -Peak
 Kurve 3: $\Theta = 1,2$; β_2 -, β_1 - und γ_1 -Peak
 Kurve 4: Differenz der Kurven 2 und 1, β_1 -Peak
 P in Wasserstoffdruck

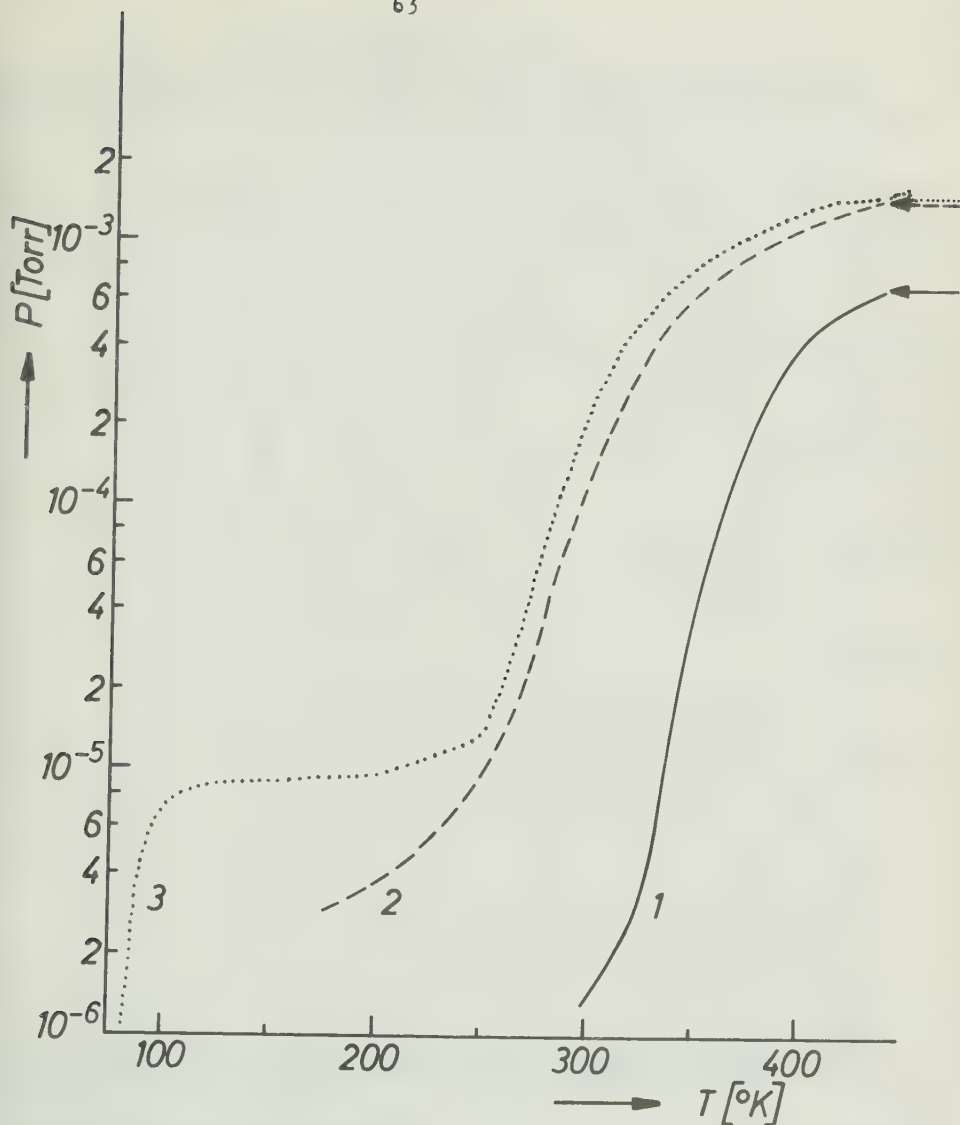


Abb. 22 b Druck des bei der Temperatur abgepumpten Wasserstoffs im Auffangteil (298 °K).
 Kurve 1: $\theta = 0,4$; Kurve 2: $\theta = 1,0$; Kurve 3: $\theta = 1,2$
 Die waagerechten Pfeile geben an, welcher Druck sich im Auffangteil einstellen muß, wenn der gesamte Wasserstoff abgepumpt ist.

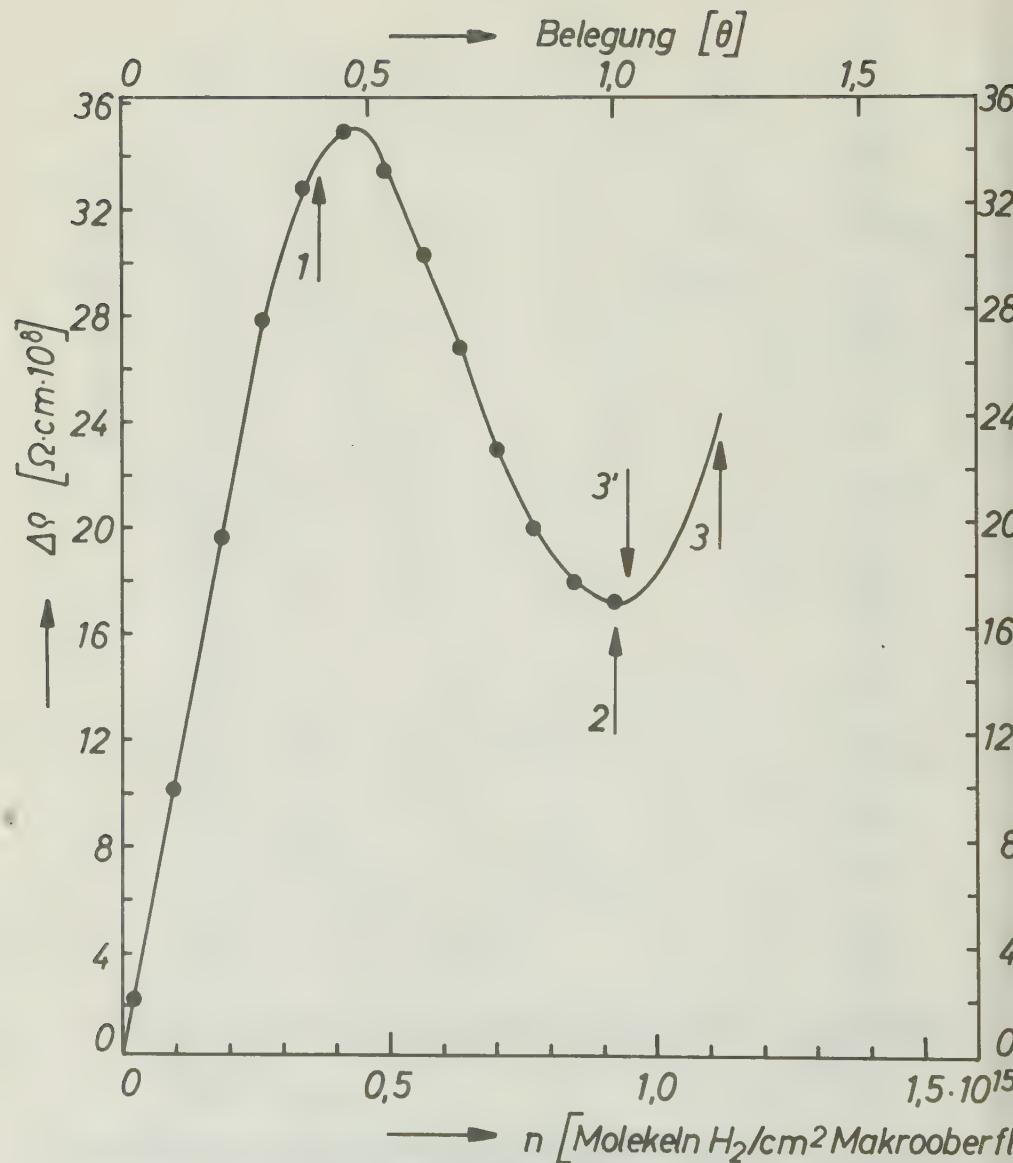


Abb. 23 Änderung des spezifischen Widerstandes eines 75 Å dicken Nickelfilms bei Adsorption von Wasserstoff bei 77 °K. Die Pfeile geben an, bis zu welcher Belegung der Film vor der Aufnahme der Desorptionsspektren 1 bis 3 in Abb. 22 mit Wasserstoff belegt wurde.

zeigt ein Maximum bei 315°K und eine Schulter bei 375°K . Die insgesamt desorbierte Menge (Kurve 2 in Abb. 22b) entspricht wieder der insgesamt zugegebenen.

Bei einem dritten Zyklus wurde die Belegung bis zu $\theta = 1,1$ erhöht (Pfeil 3), wobei ein Gleichgewichtsdruck von $9 \cdot 10^{-5}$ Torr auftrat. Der Wasserstoff wurde abgepumpt, bis sich ein Druck von $1,4 \cdot 10^{-7}$ Torr einstellte. Die auf dem Film verbliebene Wasserstoffmenge (Pfeil 3') übertraf ein wenig die beim zweiten Zyklus vorhandene. Kurz nach dem Beginn der Erwärmung trat bereits bei 90°K ein erstes Druckmaximum auf. Der weitere Druckverlauf entsprach völlig dem beim zweiten Zyklus gefundenen.

Das kleine Maximum bei 125°K in den Kurven 1 und 2 dürfte nach den Ergebnissen aus Abb. 21 auf eine Desorption von Ar zurückzuführen sein. Eine solche Argondesorption läßt sich auch in der Kurve 3 als Schulter nach dem γ_1 -Peak bei 90°K erkennen.

Hayward et al. (46) haben darauf hingewiesen, daß bei der Interpretation von Desorptionsspektren Fehler auftreten können, nämlich dann, wenn man grundsätzlich jedem Maximum einen diskreten Adsorptionszustand zuzuordnet. Das ist nur dann zulässig, wenn bei jeder Temperatur sich das Gleichgewicht zwischen Adsorptionsphase und Adsorbens eingestellt hat. Falls dies nicht geschieht, kann zwar eine Desorption stattfinden, jedoch wird bei der Temperatur, bei der die Gleichgewichtseinstellung erfolgen kann, eine Neuverteilung in der Adsorptionsphase einsetzen, wodurch das Übertreten von Molekülen in die Gasphase vermindert wird. So kommt es zur Ausbildung eines Maximums, dem kein diskreter Adsorptionszustand zuzuordnen ist.

Dieser Effekt tritt dann auf, wenn die Adsorption bei Temperaturen erfolgte, bei denen das Adsorbat noch unbeweglich ist und bei denen die Aktivierungsenergie für die Gleichgewichtseinstellung noch nicht aufgebracht werden kann. Erwärmt man dagegen bei abgesperrten Pumpen zwischenzeitlich das Adsorptionssystem auf

hinreichend hohe Temperaturen, so beobachtet man bei der nachfolgenden Aufnahme des Desorptionsspektrums das oben erwähnte Maximum nicht mehr.

Im System Ni/H_2 treten jedoch unter 240°K , wo eine vollständige Beweglichkeit des Wasserstoffs einsetzt, anders als im von Hayward untersuchten Mo/H_2 -System, keine Chemisorptionszustände auf. Der bei 90°K desorbierende Wasserstoff ist, wie aus Isotopenaustauschmessungen hervorgeht, beweglich. Im übrigen hat sich gezeigt, daß die Desorptionsspektren, unabhängig von den Belegungstemperaturen 77°K und 273°K , bezüglich der β_1 - und β_2 -Peaks übereinstimmen.

Man darf also davon ausgehen, daß sich in den gefundenen Desorptionsmaxima Adsorptionszustände des Wasserstoffs am Nickel widerspiegeln.

Auf eine quantitative, kinetische Analyse der Desorptionsspektren hinsichtlich der Aktivierungsenergie für die Desorption und Reaktionsordnung wird verzichtet. Wie oben ausgeführt sind die damit verbundenen Schwierigkeiten nahezu unüberwindlich, zumal man in diesem Falle wahrscheinlich mit einer Reaktionsabhängigkeit der Aktivierungsenergie rechnen muß. Aus diesem Grunde werden die Spektren nur einer qualitativen Auswertung unterzogen.

Der Vergleich von Abb. 22 mit Abb. 23 führt zu folgenden Ergebnissen:

1. Unterhalb der halbatomaren Belegung, das heißt in dem Bereich, in dem lediglich eine Zunahme des elektrischen Widerstandes und eine Zunahme des Austrittspotentials (3, 4, 5) des Nickelfilms zu beobachten sind, macht sich im Desorptionsspektrum nur ein einziges Desorptionsmaximum bemerkbar. Es entspricht der Spezies adsorbierten Wasserstoffs, die die höchste Aktivierungsenergie für die Desorption erfordert. Dieser Wasserstoff weist anfänglich eine Adsorptionswärme von 18 kcal/mol auf.

2. Oberhalb einer monoatomaren Belegung, das heißt in dem Bereich, in dem eine erneute Zunahme des elektrischen Widerstandes auftritt, findet man bei 90°K die bereits bei 110°K vollständig abgeschlossene Desorption von Wasserstoff, der nur eine sehr geringe Aktivierungsenergie für die Desorption erfordert. Seine Adsorptionswärme liegt unter 5 kcal/mol und spricht für eine Physisorption von H_2 -Molekeln. Die von dieser Spezies hervorgerufene Änderung des Austrittspotentials (42, 4, 44) ist - sogar bezüglich des Vorzeichens - noch Gegenstand lebhafter Diskussionen (42).

3. Während der β_2 - und der γ_1 -Peak definierten Adsorptionszuständen des Wasserstoffs zugeordnet werden können, ist eine solche Aussage bezüglich des β_1 -Peaks erheblich schwieriger, da diese mit dem charakteristischen Verhalten anderer Meßgrößen wie Adsorptionswärme, Austrittspotential und Widerstand im Einklang stehen muß.

Es bieten sich zwei Deutungsmöglichkeiten an:

a) β_1 stellt einen von β_2 unabhängigen Adsorptionszustand dar. In diesem Falle müßte die gestrichelte Kurve 2 in Abb. 19a die Desorption aus dem unveränderten Zustand β_1 mit beinhalten. Da die Pump- und Erwärmungsgeschwindigkeiten bei beiden Adsorptions-Desorptions-Zyklen gleich waren, müßte die Desorptionskurve für den Zustand β_1 durch Differenzbildung aus Kurve 2 und 1 ermittelt werden können. Die Kurve 4 gibt diese Differenz wieder. Der Gestalt nach könnte sie durchaus der Desorption aus einem definierten Zustand β_1 entsprechen. Dieser Adsorptionszustand sollte dann allein verantwortlich sein für den beobachteten Widerstandsabfall.

Dieses Modell ähnelt dem von Horiuti und Toya (45) für die Adsorption von Wasserstoff auf Nickel vorgeschlagenen. Die von ihnen eingeführten r- und s-Zustände entsprächen dann dem β_2 - bzw. dem β_1 -Zustand.

b) β_1 stellt einen Zustand dar, der sich mit zunehmender Wasserstoffbelegung aus β_2 bildet. Bei monoatomarer Belegung liegt dann dieser neue Zustand allein vor. Bei der Desorption bildet sich zunächst der reine β_2 -Zustand zurück.

4.3. Desorptionswärmen und Widerstand bei der Desorption

Bröcker (28) hatte erstmals mit dem auch in der vorliegenden Arbeit verwendeten Kalorimeter Desorptionswärmen im System Ni/H₂ bestimmt. Das ist möglich, da der Wasserstoff in einem Belegungsbereich $0,7 < \theta < 1$ bei 273°K reversibel adsorbiert wird, das heißt chemisorbierter Wasserstoff ist durch Abpumpen desorbierbar.

Er hatte gefunden, daß nach einem Adsorptions-Desorptionszyklus die Aufnahmekapazität eines Films bei der anschließenden Adsorption gegenüber der anfänglichen Belegbarkeit vergrößert wird. Durch die Desorption sollte das Gitter des Nickels "aufgeweitet" werden und dadurch neue Adsorptionsplätze bei der nachfolgenden Wiederbelegung zur Verfügung stehen.

Die gemessenen Desorptionswärmen waren zum Teil wesentlich größer als die Adsorptionswärmen, wobei auffällig ist, daß bei den differentiellen Desorptionswärmen der erste Wert höher liegt als die folgenden.

Da in die Berechnung der Desorptionswärmen die Bestimmung der Teilchenzahl mit den Piranimanometern eingeht und Bröcker solche mit geringer Nullpunktskonstanz verwendet hat, ist es möglich, daß seine Ergebnisse mit einer größeren Unsicherheit behaftet sind.

Eine Nullpunktsdrift wirkt sich allerdings weniger auf die relativ schnell erfolgende Messung einer einzelnen Desorptionswärme aus, als vielmehr auf die Zuordnung einer solchen Wärme zu der jeweiligen Belegung. Deshalb können Desorptionsfolgen relativ zu den Adsorptionsfolgen bezüglich der zugehörigen Belegung verschoben sein.

Aus diesem Grunde wurden in der vorliegenden Arbeit die Untersuchungen Bröckers mit Piranimanometern größerer Nullpunktskonstanz wiederholt.

Die Ergebnisse einzelner Messungen sind in Tab. 2 wiedergegeben, wobei die Zahlen diejenigen Einzelzugaben kennzeichnen, nach denen die Abpumpvorgänge erfolgten.

Tab. 2:

Abpumpvorgang:	23a	23b	23c	27a	27b	27c	30a	30b	30c
Desorptionswärme ΔU (kcal/mol):	29	14	20	17	13	20	13	10	16

Die Werte stimmen in ihrer Größe mit den von Bröcker gefundenen im wesentlichen überein, auch ist der erste Wert jeweils größer als die nachfolgenden. Der beim dritten Abpumpvorgang (c-Wert) gemessene Wert ist jeweils größer als der vorhergehende.

Eine Vergrößerung der Aufnahmekapazität nach vorausgehendem Abpumpen konnte jedoch nicht gefunden werden, was sich besonders auch im Verlauf des Widerstandes zeigt. Denn die bei einzelnen Desorptions- und Adsorptionszyklen gefundenen Widerstandswerte sind nahezu deckungsgleich (Abb. 24b), sind also bezüglich der Belegung nicht wie bei Bröcker (Abb. 24a) gegeneinander verschoben.

Nach den Resultaten der vorliegenden Arbeit scheint eine "Aufweitung" des Nickelgitters durch Adsorption und Desorption nicht stattzufinden.

Insgesamt ergibt sich jedoch auch hier wegen der nicht zu vernachlässigenden Unsicherheit in den Absolutmessungen mit Piranimanometern eine erhebliche Fehlerbreite in den Ergebnissen. Auf eine weitergehende Analyse muß daher verzichtet werden.

Eine endgültige Klärung der Desorptionsvorgänge ist beim gegenwärtigen Stand der Druckmeßtechnik nicht möglich.

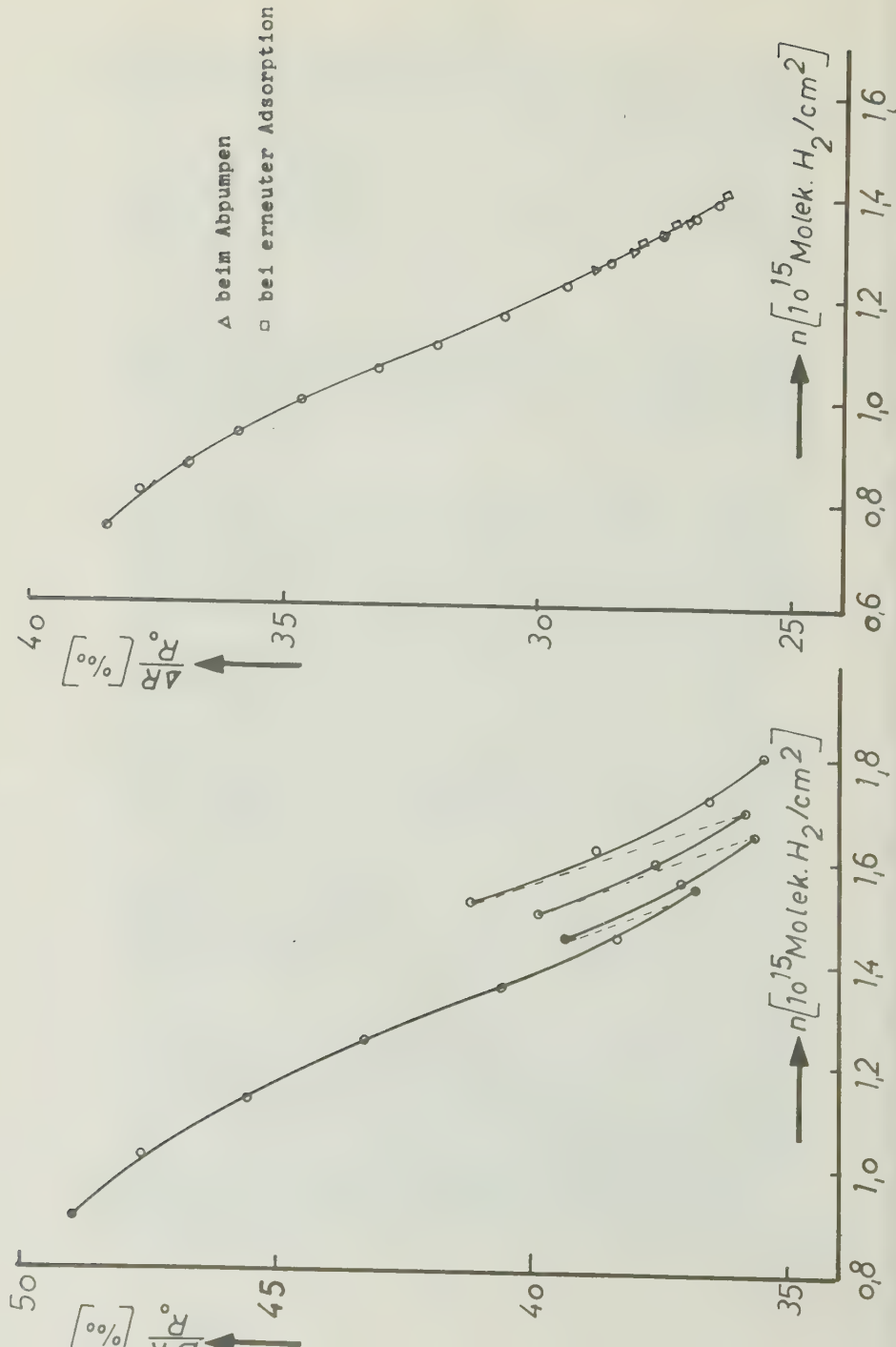


Abb. 24 a Widerstandsverhalten nach Bröcker

Abb. 24 b Widerstandsverhalten nach Bröcker

5. Zusammenstellung der bisher gefundenen experimentellen Ergebnisse im System Ni/H

Um zu einem umfassenderen Verständnis der Adsorption des Wasserstoffs am Nickel zu gelangen, ist es zweckmäßig, die in dieser Arbeit gefundenen Resultate mit denen früherer Arbeiten zu vergleichen. Im folgenden seien daher die experimentellen Ergebnisse und deren unmittelbare Folgerungen in kurzer Form zusammengestellt:

<u>Experimentelle Ergebnisse:</u>	<u>Folgerung:</u>
A. Adsorption bei 273°K	
1. Belegungsbereich $\theta < 0,5$	
a) Im <u>Desorptionsspektrum</u> tritt nur ein Maximum, β_2 , auf. Auch bei anderen θ -Werten wird keines gefunden, das bei höheren Temperaturen liegt.	Es liegt nur <u>ein</u> energetisch einheitlicher Adsorptionszustand vor.
b) Die <u>Adsorptionswärme</u> ist nur schwach belegungsabhängig. ΔU 17 kcal/mol (Abb. 25).	Es herrscht keine wesentliche Wechselwirkung zwischen den Adsorptatomen. Die Größe von ΔU spricht für eine kovalente Bindung.
c) Die aus der Widerstandsänderung entnommene <u>Kinetik</u> deutet auf eine "Reaktion 1. Ordnung" hin. Es handelt sich um einen sehr schnellen Vorgang, dessen Geschwindigkeit wahrscheinlich durch die Diffusion des Gases zum Film bestimmt wird. Bei Annäherung an das R-Maximum wird die Einstellung des R-Endwertes merklich verlangsamt.	Der Zustand β_2 hat anfangs eine verschwindend kleine Aktivierungsenergie für die Chemisorption. Bei Annäherung an die halbatomare Belegung ist jedoch eine merkliche Aktivierungsenergie aufzubringen: Die Diffusion auf dem Film wird durch die schon vorhandenen Adsorptatome erschwert.
d) Das <u>Austrittspotential</u> erhöht sich fast proportional zu θ (Abb. 25).	Die adsorbierten H-Atome sind negativ polarisiert. Auf Grund der Beweglichkeit kommt es zu keiner starken Dipol-Dipol-Wechselwirkung.

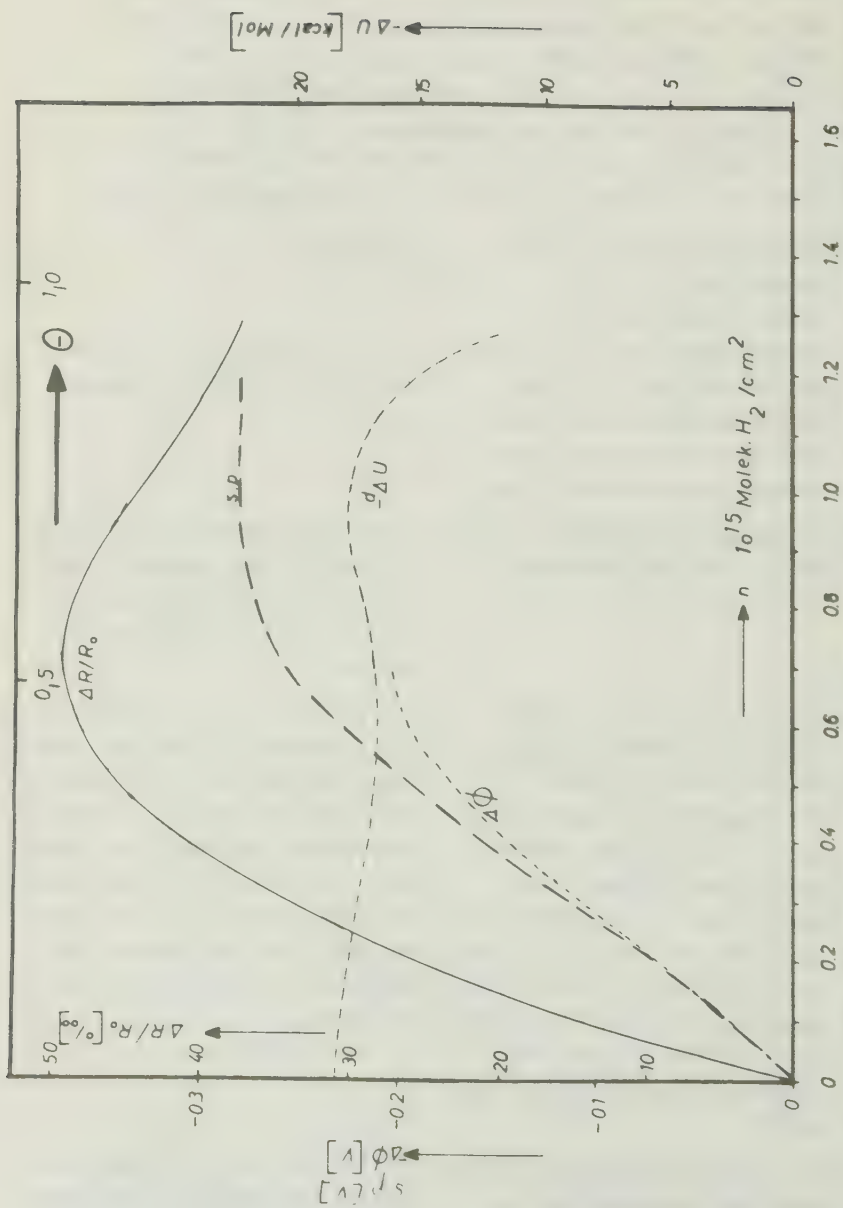


Abb. 25

Widerstandsänderung, Adsorptionswärme, Oberflächenpotential (s.p.) nach Pritchard und Austrittspotential nach Hermann in Abhängigkeit von der Belegung.

 N_1/H_2
 $T = 273^\circ K$

- e) Der elektrische Widerstand erhöht sich angenähert nach der für Legierungen ohne Mischungslücke geltenden Funktion $\theta(1-\theta)$. Für den anfänglichen, fast linearen Teil ist $\Delta\rho = A \cdot 1/d$ (10, 52).
- f) Die Isotopeneluierung H/D ergibt eine totale Austauschbarkeit.
2. Belegungsbereich $0,5 < \theta < 1$
- a) Im Desorptionsspektrum wird dem β_2 -Peak ein β_1 -Peak vorgelegt. Eine vollständige Trennung beider Maxima ist nicht möglich. Die Höhe des β_2 -Peaks wird durch β_1 nicht beeinflusst.
- b) Die Adsorptionswärme nimmt nach $\theta = 0,5$ zunächst zu und fällt dann gegen $\theta = 1$ steil ab.
- Adsorbierte H-Atome verhalten sich wie Störzentren, analog wie bei einer Legierung. Sie führen zu einer diffusen Reflexion der Leitungselektronen an der Metalloberfläche durch die Störung der periodischen Potentialverhältnisse in der Oberfläche. Der Widerstand ist keine Größe, die es erlaubt, Rückschlüsse auf die Art der Bindung des Adsorptatoms an das Metall zu ziehen.
- Es herrscht ein vollständig eingestelltes Gleichgewicht in der Adsorptionsphase.
- Wasserstoff desorbiert bei Überhalbatomarer Belegung mit geringerer Aktivierungsenergie. Nach Desorption bis $\theta = 0,5$ liegt wieder der reine β_2 -Zustand vor.
- Oberhalb $\theta = 0,5$ werden die H-Atome zunächst wieder stärker adsorbiert. Das kann beruhen auf einer
- a) Adsorption an "aktiveren Zentren",
- b) mit θ zunächst zunehmenden attraktiven Wechselwirkung zwischen den Adsorptatomen.
- Bei Annäherung an die Monoschicht findet ein Übergang zur Physisorption statt.

- c) Die Kinetik der Widerstands-
änderung zeigt, daß jetzt ein
etwas langsamerer Prozeß abläuft, zu unabhängige Aktivierungsener-
als zu Belegungsbeginn. Die Ein-
stellgeschwindigkeiten sind in
diesem Belegungsbereich konstant.
- d) Das Austrittspotential erhöht
sich nur noch unbedeutend
(Abb. 25).
- e) Es wird eine Abnahme des Wider-
standes beobachtet.
- f) Es herrscht eine vollständige,
belegungsunabhängige Eluierbar-
keit.
- g) Die Desorptionswärmen nehmen
mit abnehmender Belegung zu-
nächst gleichfalls ab und stei-
gen dann wieder an.
- Der jetzige Prozeß hat eine
merkliche, von der Belegung nahe-
gleiche.
- Es bestehen zwei Möglichkeiten:
- α) Die H-Atome werden in gänzlich
anderer Art als vorher adsor-
biert. Die neue Spezies beein-
flußt das Austrittspotential
nicht.
- β) Es kommt zu einer Depolarisa-
tion der Oberflächenbindungen.
Dabei baut sich der β_1 -Zustand
aus dem β_2 -Zustand auf.
- Zwei Möglichkeiten:
- α) Wie Austrittspotential. Die
neue Spezies erniedrigt den
Widerstand.
- β) Bei Annäherung an $\Theta = 1$ nimmt
die Periodizität des Poten-
tials wieder zu. Damit steigt
wieder der Anteil der an der
Oberfläche spiegelnd reflek-
tierten Elektronen.
- Dieses Ergebnis spricht gegen
die Erklärung unter 2.b)α) und
2.e)α). Eine neue Spezies sollte
sich in einer Belegungsabhängig-
keit der Eluierbarkeit äußern.
- Die Tatsache, daß für die De-
sorption aus der monoatomaren
Belegung heraus eine besonders
hohe Energie aufgebracht werden
muß, spricht dafür, daß eine
geordnete, intakte Phase "auf-
gebrochen" werden muß.

B. Adsorption bei 150 und 178°K

a) Desorptionsspektren nicht vermessen, da schon zwischen den Spektren nach Adsorption bei 77°K und bei 273°K $\theta \approx 1$ kein Unterschied besteht.

b) Der Adsorptionswärmenverlauf ist analog dem bei 273°K gefundenen.

c) Die Widerstandskinetik ähnelt der bei 273°K beobachteten.

d) Der Verlauf des Austrittspotentials ist nicht vermessen.

e) Der Widerstandsverlauf zeigt die gleichen charakteristischen Eigenschaften wie bei 77°K und bei 273°K.

f) Die Isotopenaustauschuntersuchungen lassen bei 195°K eine vollständige Eluierbarkeit der Adsorptionsphase erkennen. Bei 150°K ist nur ein bestimmter, von der Belegung unabhängiger Anteil der Adsorptionsmoleküle eluierbar, der andere Anteil dagegen nicht.

Es liegen die gleichen Adsorptionsprozesse wie bei 273°K vor. Es kann zur Ausbildung verschiedener Zustände kommen.

Vgl. A.1)c) und A.2)c)

Bei 195°K liegt schon eine begrenzte Beweglichkeit vor, die eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas- und Adsorptionsphase ermöglicht. Bei 250°K macht sich in der Eluierbarkeit die Heterogenität der Oberfläche bemerkbar. An den verschiedenen indizierten Kristallflächen unterscheidet sich die Adsorptionswärme und damit auch die Aktivierungsenergie für die Platzwechselvorgänge ein wenig.

C. Adsorption bei 77°K

Belegung über den gesamten Bereich: $0 < \theta < 1$

a) Desorptionsspektren wie nach Adsorption bei 273°K; es tritt zusätzlich ein γ_1 -Zustand auf.

Diese Spektren haben bezüglich β_1 und β_2 keine Aussagekraft, da bei höherer Temperatur Umordnungsvorgänge möglich sind.

b) Die Adsorptionswärme nimmt zunächst kaum, dann stärker ab. Es tritt kein Maximum auf (Abb. 26).

c) Die Kinetik der Widerstandsänderung verläuft bis zum R-Maximum ähnlich wie bei 273°K. Danach tritt eine erhebliche Verlangsamung der Einstellgeschwindigkeit ein. Der beobachteten Widerstandsabnahme ist bei jedem Adsorptionsschritt eine Widerstandszunahme vorgelagert, die erst bei Annäherung an die monoatomare Belegung verschwindet.

d) Das Austrittspotential erhöht sich über den gesamten Bereich von $0 < \theta < 1$. Der Gesamteffekt hat die gleiche Größe wie bei 273°K (Abb. 26).

Verschiedene Zustände sind nicht erkennbar. Zwischen den Adsorptomen herrscht anfangs keine oder eine konstante Wechselwirkung. Mit zunehmender Belegung läßt die Repulsion die Adsorptionswärme abfallen.

Der Adsorptionsprozeß bei mehr als halbatomarer Belegung ist mit einer erheblichen Aktivierungsenergie verknüpft. Die Widerstandszunahme und anschließende Abnahme wird durch die stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten der Widerstandserhöhung und -erniedrigung bewirkenden Prozesse hervorgerufen. In der Nähe des Maximums wirkt sich dies am stärksten aus.

Die Unbeweglichkeit der Adsorptome führt zu einer Adsorption auf dicht beieinander liegenden Plätzen. Selbst bei kleinen Belegungen kommt es schon zu einer Dipol-Dipol-Wechselwirkung, die zu einer Depolarisation führt. Daher steigt das Austrittspotential nicht so stark an wie bei 273°K. Bei vollständiger Belegung wird ein ähnlicher Zustand wie bei dieser Temperatur erreicht. Eine Unterscheidung, ob auch bei 77°K zwei verschiedene Spezies vorliegen, ist nicht unmittelbar zu treffen, da beide nebeneinander entstehen könnten.

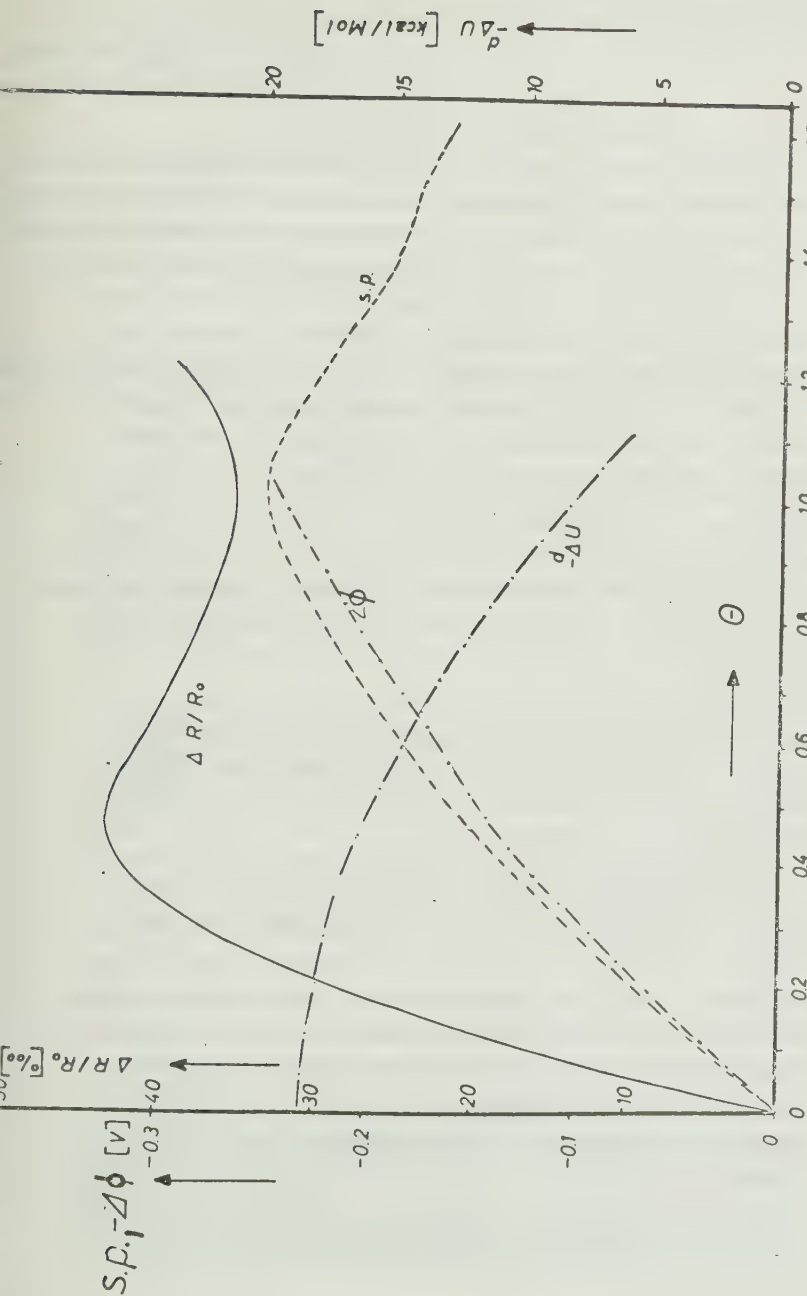


Abb. 26 Widerstandsverhalten, Adsorptionswärme, Oberflächenpotential nach Pritchard und Austrittspotential nach Hermann in Abhängigkeit von der Belegung.

Ni/H₂ T = 77 °K

- e) Die Widerstandsänderung ist ähnlich wie bei 178 und 273°K. Vgl. A.1)e). Aus dem Widerstand läßt sich nicht auf unterschiedliche Spezies oder Zustände bei 77°K schließen.
- f) Die Isotopeneluierung zeigt, daß nur physisorbierter Wasserstoff ausgetauscht werden kann. Wegen der mangelnden Beweglichkeit findet keine Gleichgewichtseinstellung zwischen Chemisorptions- und Physisorptionsphase statt.

6. Deutung des Chemisorptionszustandes des Wasserstoffs am Nickel

Zur Charakterisierung eines Adsorptionssystems können zwei Betrachtungsweisen herangezogen werden.

Die eine ist die thermodynamische Betrachtungsweise, die Aussagen über die Lage der Gleichgewichte und die energetischen Verhältnisse zuläßt. Sie stützt sich auf Messungen der Adsorptionsisothermen, der Adsorptionswärmen, der Desorptionswärmen oder auch - in gewissem Umfang - auf die Ergebnisse von Desorptionsspektren.

Die andere Methode fragt nach den Ursachen für die gefundenen energetischen Verhältnisse und beruht auf dem Studium der Änderungen von Austrittspotential und elektrischem Widerstand des Adsorbens, der Kinetik der Adsorption oder der Isotopeneluierung.

Erst die Kombination beider Betrachtungsweisen kann zu einem tieferen Verständnis des Adsorptionszustandes führen.

Bei der Analyse der experimentellen Daten fallen besonders zwei Erscheinungen auf, die zunächst nicht ohne weiteres miteinander in Einklang gebracht werden können,

das Auftreten eines Adsorptionswärmemaximums bei überhalbatomarer Belegung und Meßtemperaturen von 178°K und 273°K und

die bei der gleichen Belegung beobachtbare Abnahme der Aktivierungsenergie für die Desorption.

Es ist zu erwarten, daß eine Klärung gerade dieser Fragen einen detaillierten Einblick des Adsorptionsgeschehens liefert.

6.1. Deutung des unterschiedlichen Verlaufs der Adsorptionswärmen bei 77 und 273°K

Aus der Isotopeneluisierung ergibt sich, daß chemisorbierter Wasserstoff auf Nickeloberflächen unter 150°K weitgehend unbeweglich ist, während er bei höheren Temperaturen eine merkliche Beweglichkeit aufweist. Da die Adsorptionswärme in Abhängigkeit von der Belegung bei 77°K eine kontinuierliche Abnahme, bei 178°K und 273°K jedoch ein Maximum oberhalb $\theta = 0,5$ aufweist, liegt die Vermutung nahe, daß ein Zusammenhang zwischen dem Auftreten des Adsorptionswärmemaximums und der Beweglichkeit der Chemisorptionsphase besteht.

Grimley (51) hat sich mit den Einflüssen von Wechselwirkungen zwischen den Adsorptatomen auf die Adsorptionswärme bei vorhandener und fehlender Mobilität der Adsorptionsphase beschäftigt.

Er geht von der Vorstellung aus, daß zwischen den an Metallen adsorbierten Atomen Wechselwirkungen auftreten müssen, da Metall- und Adatome an den zwischen ihnen befindlichen Elektronen gleichzeitig teilhaben. Eine Wechselwirkung kann sich in zweierlei Weise äußern; zum einen in einer direkten Dipol-Dipol-Abstoßung zwischen den polaren Oberflächenbindungen, die von der gleichzeitigen Zugehörigkeit der Elektronen zu Metall und Adatom herrühren. Zum anderen sollte bei der Wasserstoffadsorption auf Nickel eine indirekte Wechselwirkung zwischen den Adsorptatomen dadurch zustande kommen, daß diskrete Energiezustände im Leitfähigkeitsband der Metalle sich verbreitern und zu virtuellen Energiezuständen werden, sobald ein Adatom chemisorbiert wird. Bei einer Adsorption zweier oder mehrerer Atome spalten diese virtuellen Zustände auf, so daß es zu einer indirekten Wechselwirkung über das Adsor-

bens zwischen den Adsorptatomen kommen kann (50).

Um die verschiedenen Einflüsse auf die Adsorptionswärme zu studieren, hat Grimley (51) vorgeschlagen, diese als Potenzreihe in Abhängigkeit von der Belegung θ zu entwickeln.

In erster Näherung erhält man:

$$Q = Q_0 - a\theta \quad (1)$$

wobei Q die differentielle Adsorptionswärme (positiv für exotherme Reaktion!) bei der Belegung θ und Q_0 dieselbe Wärme bei $\theta = 0$ ist.

Für eine mobile Adsorptionsphase ist

$$a = \frac{1}{2} \sum_s \psi(R_{st}) \exp \left[-\psi(R_{st})/kT \right] \quad (2)$$

Bei einer immobilen Phase gilt:

$$a = \frac{1}{2} \sum_s \psi(R_{st}) \quad (3)$$

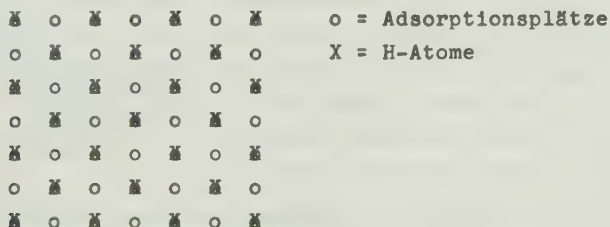
Hier ist $\psi(R_{st})$ die Wechselwirkungsenergie eines Paares von Adatomen auf den Plätzen s und t , die durch den Vektor R_{st} verbunden sind. Der Strich am Summenzeichen bedeutet, daß $s = t$ ausgeschlossen ist.

Die Gl. (1) stellt einen allgemeinen Zusammenhang zwischen der Adsorptionswärme Q und der Belegung θ her, ohne daß die Art der Wechselwirkung zwischen den Adsorptatomen festgelegt ist. Bei einer quantitativen Auswertung kann jedoch bei Kenntnis von $\psi(R_{st})$ immer nur die anfängliche Steigung angegeben werden, da Glieder mit höheren Potenzen von θ nicht berücksichtigt sind. Für qualitative Betrachtungen kann man diese Gleichung jedoch im gesamten Belegungsbereich verwenden. Q_0 wäre dann die Adsorptionswärme bei irgendeiner Ausgangsbelegung θ und Q die Wärme bei der Belegung $\theta + \Delta\theta$. Ob ein Anstieg oder Abfall der Adsorptionswärme mit der Belegung erfolgt, hängt von der Größe und dem Vorzeichen von $\psi(R_{st})$ ab.

Auf Wechselwirkungen in der Adsorptionsphase kann man zurückschließen aus dem Verlauf des Austrittspotentials mit der Belegung, vorausgesetzt, daß dieser experimentell genügend gesichert ist.

Außer den schon erwähnten, in den Abb. 20 und 21 dargestellten Ergebnissen, liegen noch Angaben über die Änderung des Austrittspotentials des Nickels bei Wasserstoffadsorption von Delchar und Tompkins (44) und Sawtschenko und Boreskow (42) vor. Wenn auch die nach den verschiedenen Methoden gewonnenen Absolutwerte zum Teil etwas differieren, so stimmen sie doch alle darin überein, daß, wie oben schon ausgeführt, unter 100°K im ganzen Belegungsbereich $0 < \theta < 1$ ein kontinuierlicher Anstieg des Austrittspotentials auftritt, während bei 273°K ein solcher nur bis zur halbatomaren Belegung beobachtet wird.

Ein Ansteigen der Austrittspotentiale zu negativen Werten bedeutet, daß sich eine Dipolschicht mit negativen Partialladungen an den H-Atomen aufbaut. Zwischen gleichsinnig geladenen Teilchen wirken Repulsionskräfte. Da der Wasserstoff oberhalb 150°K beweglich ist, sind die Atome in der Lage, diesen nur über kurze Strecken wirksamen Kräften ($K \sim 1/R^2$) auszuweichen. Bei der halbatomaren Belegung wäre dann jeder zweite Adsorptionsplatz belegt (vgl. Skizze).



In diesem Zusammenhang wird es verständlich, warum die Aktivierungsenergie für den Adsorptionsprozeß bei einer Annäherung an die halbatomare Belegung zunimmt, wie die Auswertung der Kinetik der Widerstandsänderung zeigt. Die Diffusion, die zur energetisch

günstigsten Verteilung der H-Atome auf der Oberfläche führt, wird nämlich durch die schon vorhandenen Adatome immer mehr erschwert.

Der sich im Desorptionsspektrum zeigende β_2 -Peak ist nach diesen Überlegungen einer Desorption aus einem Adsorptionszustand zuzuschreiben, dessen Struktur aus der vorstehenden Skizze hervorgeht.

Die Adsorptionswärme fällt bis zur halbatomaren Belegung wegen der geringen Wechselwirkung zwischen den Adsorptatomen nur schwach ab. Die Wechselwirkung $\psi(R_{st})$ ist klein und hat ein positives Vorzeichen.

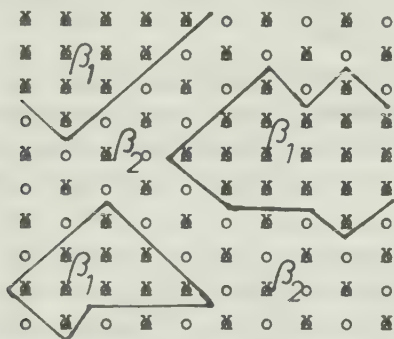
Jedes über die halbatomare Belegung hinaus, neu hinzukommende, gleichgeladene Atom wird dann von den schon vorhandenen stark abgestoßen werden, da keine Möglichkeit mehr für ein Ausweichen voreinander besteht. Tatsächlich können aber Viel-Körper-Effekte zu einer Abschwächung der Dipol-Dipol-Abstoßung führen (51). Solche Effekte äußern sich in einem nichtlinearen Zusammenhang zwischen $\Delta \phi$ und θ . Aus dem Verlauf des Austrittspotentials im Bereich $0,5 < \theta < 1$ muß man schließen, daß mit fortschreitender Belegung der Beitrag jedes einzelnen Atoms zum Austrittspotential abnimmt. Bei der monoatomaren Belegung ist dieser nur noch halb so groß wie bei der halbatomaren.

Ein nur schwaches Dipolmoment der Oberflächenbindung ist die Voraussetzung dafür, daß indirekte, proportional R^{-3} abfallende Wechselwirkungen zwischen den Adsorptatomen zum Tragen kommen können. Eine solche Wechselwirkung unter nächsten Nachbarn kann sich in einer Abstoßung oder Anziehung äußern.

Im Falle einer Anziehung (negatives Vorzeichen von $\psi(R_{st})$) kann es wegen des Exponentialfaktors in Gl. (2) zu einem Anstieg der Adsorptionswärme kommen.

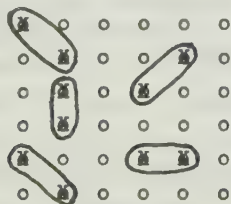
Der β_1 -Zustand wird demnach durch ein Auffüllen der Lücken im β_2 -Zustand aufgebaut. Der Vorgang dürfte von einzelnen β_1 -Inseln aus bis zur monoatomaren Belegung

fortschreiten, wo die Atome in der intakten β_1 -Phase ununterscheidbar sind (vgl. Skizze).



Die Auswertung der Kinetik der Widerstandsänderung in diesem Bereich zeigt, daß die Aktivierungsenergie für den Adsorptionsprozeß konstant ist. Das ist verständlich, denn die Diffusion zunächst auf β_1 -Inseln physisorbierten Wasserstoffs ist unbehindert und verläuft mit einer geringen, konstanten Aktivierungsenergie. Ebenfalls konstant scheint die Aktivierungsenergie zu sein, die zum Anbau der H-Atome an den Kanten der β_1 -Inseln nötig ist.

Im Falle der unbeweglichen Adsorption bei 77°K kommt es offenbar zu einer statistischen Verteilung von Paaren von Adatomen, die jeweils auf benachbarten Adsorptionsplätzen sitzen (vgl. Skizze).



Der gegenüber 273°K verringerte Anstieg des Austrittspotentials zeigt an, daß es schon bei kleinen Belegungen zu einem Depolarisationseffekt kommt. In der Adsorptionsphase ist deshalb die Polarisierung der Oberflächenbindungen zwar schwächer als bei 273°K; doch wegen des ge-

ringeren Abstandes der Ladungen in den Paaren kann es zu einer ebenso großen Repulsion unter den Adatomen kommen, so daß die Adsorptionswärme bei 77°K anfangs ähnlich wie bei 273°K abfällt.

Bei einer unbeweglichen Adsorption können sich mögliche indirekte Anziehungskräfte in der Belegungsabhängigkeit der Adsorptionswärme nicht auswirken, da in der entsprechenden Beziehung (3) der Exponentialfaktor fehlt.

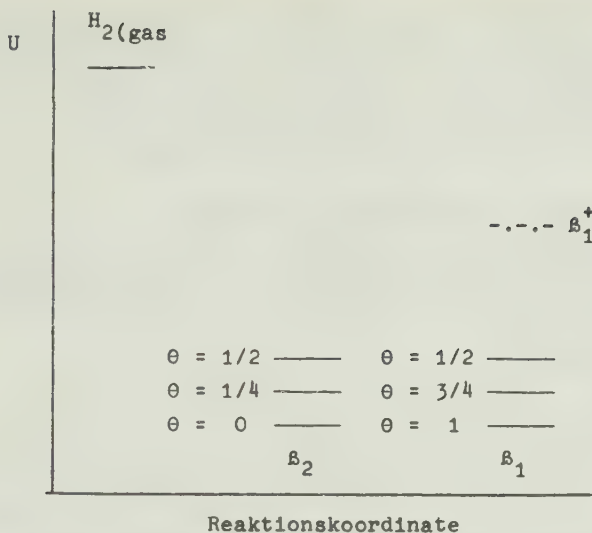
Die Immobilität verhindert auch die Ausbildung struktureller Adsorptionszustände. Die maximale Belegung dürfte der Statistik nach dem β_1 -Zustand bei 273°K entsprechen, ist aber wohl als solcher nicht ansprechbar.

Auch sollte die maximale Belegbarkeit bei einer paarweisen, statistischen Adsorption um etwa 8 % (56) kleiner als die monoatomare sein, da immer einzelne Plätze übrigbleiben, die keinen direkt benachbarten Platz aufweisen, so daß ein Paar adsorbiert werden könnte. Dieser Effekt wäre jedoch experimentell nicht nachweisbar, da die Chemisorption bei diesen tiefen Temperaturen kontinuierlich in die Physisorption übergeht und somit keine scharfen Grenzen zwischen beiden Adsorptionsarten gezogen werden können.

6.2. Zum Problem: Höhere Adsorptionswärme - niedrigere Aktivierungsenergie für die Desorption des β_1 -Zustandes gegenüber dem β_2 -Zustand

Zur Klärung des Problems muß man beachten, daß die Adsorptionswärme eine thermodynamische Größe ist, während es sich bei der Aktivierungsenergie um eine Größe aus der Kinetik handelt.

Die Adsorptionswärme des β_2 -Zustandes fällt mit zunehmender Belegung bis $\theta = 0,5$ ab. Von dieser Belegung an ist es für Wasserstoff günstiger im β_1 -Zustand adsorbiert zu werden. Schematisch kann dieser Sachverhalt in einem Energiediagramm dargestellt werden:



Die jeweilige Differenz $U_{\theta} - U_{H_2(gas)}$ gibt die Adsorptionswärme bei der Belegung θ an. Man erkennt, daß diese Differenz im β_2 -Zustand mit wachsender Belegung kleiner wird, während sie im β_1 -Zustand größer wird. Bei $\theta = 1/2$ überschneiden sich diese Effekte.

Da die Aktivierungsenergie für die Adsorption sehr klein sein dürfte, besteht die Aktivierungsenergie für die Desorption im wesentlichen aus der Adsorptionswärme selbst. Der β_1 -Zustand hat bei der höheren Belegung eine geringere Energie als der β_2 -Zustand, sollte daher bei einer höheren Temperatur als dieser im Desorptionsspektrum erscheinen. Tatsächlich erscheint der β_1 -Peak bei einer um ca. 60° niedrigeren Temperatur als der β_2 -Peak.

Da zwei getrennte Desorptionsmaxima erhalten werden, kann diese Erscheinung nicht allein darauf beruhen, daß die Desorption durch eine größere Belegung zu niedrigeren Temperaturen verschoben wird, wie man es bei einer Desorption nach einem Geschwindigkeitsgesetz zweiter Ordnung erwarten kann (vgl. 4.1.).

Man muß vielmehr einen aktivierten Zustand β_1^+ annehmen, aus dem die Desorption mit geringerer Aktivierungsenergie erfolgen kann. Vor diesen eigentlichen Desorptionsschritt wäre dann ein schnelles Gleichgewicht - der Übergang von $\beta_1 \rightarrow \beta_1^+$ vorgelagert.

6.3. Vergleich mit LEED-Untersuchungen

Hinweise darauf, daß bei der Wasserstoff-Adsorption am Nickel bei hohen Belegungen keine verschiedenen Spezies vorliegen, bieten auch LEED-Untersuchungen bei Zimmertemperatur.

Ertl (36) hat bei solchen Messungen festgestellt, daß durch Adsorption von H_2 auf Ni-(110)-Flächen zunächst bei geringen Belegungen ein Beugungsbild erscheint, das sich bei einer bestimmten höheren Belegung schlagartig in ein anderes umwandelt, wobei die zunächst vorhandenen Reflexe vollständig verschwinden.

Eine ähnliche Erscheinung beobachteten Dooley und Haas (47) auf raumzentrierten Mo-(100)-Flächen. Bei kleineren Belegungen konnten sie eine Struktur identifizieren, die sich bei höheren Bedeckungsgraden in eine 1×1 -Struktur umwandelte. Die Autoren schreiben diese letztere der monoatomaren Belegung zu. Interessant ist, daß diese Struktur durch einfaches Abpumpen wieder in die anfänglich beobachtete Spezies überführt werden kann.

Es war lange Zeit fraglich, ob Wasserstoff wegen seiner geringen Masse überhaupt Beugungsbilder zu erzeugen vermag. Ohne in die Diskussion eingreifen zu wollen, kann jedoch festgestellt werden, daß die erhaltenen Reflexe zumindest indirekt vom Wasserstoff hervorgerufen werden, wobei jedoch eine von Germer et al. (48) vorgeschlagene Neuordnung der Oberfläche (reconstruction, rearrangement) nahezu ausgeschlossen werden kann (49).

Daß solche Erscheinungen bei der H_2 -Adsorption mit LEED-Methoden nur an bestimmten Flächen gefunden werden, wie zum Beispiel bei Nickel nur an der (110)-Fläche, bedeutet nicht, daß ähnliche Effekte an anderen Flächen nicht ebenso auftreten können. Sie dürften dort nur nicht sichtbar gemacht werden können.

Man kann also annehmen, daß die gleichen "Umklappprozesse" auch auf anderen Flächen stattfinden, da ja die Adsorption nicht allein auf eine bestimmte Fläche beschränkt ist.

7. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit werden bei ca. 150°K Nickelfilme im Ultrahochvakuum von 10^{-10} Torr aufgedampft.

An diesen Filmen werden kalorimetrische Adsorptions- und Desorptionswärmen gemessen. Durch Erwärmung des Adsorptionssystems werden thermische Desorptionsspektren aufgenommen. Bei allen Prozessen wird gleichzeitig die Widerstandsänderung verfolgt.

Die Messung der Adsorptionswärme des Deuteriums am Nickel bei 273°K ergibt einen ähnlichen Verlauf mit zunehmender Belegung wie beim Wasserstoff. Die anfängliche Größe der Wärme liegt mit ca. 18 kcal/mol um etwa 1 kcal/mol höher als beim Wasserstoff. Die Erklärung dafür liegt in der unterschiedlichen Nullpunktsenergiedifferenz zwischen den Gasen und den Adsorptionskomplexen.

Die Bestimmung der Adsorptionswärme des Wasserstoffs bei 273°K an Filmen mit einer Schichtdicke von 50 bis 920 Å zeigt eine nur geringe Schichtdickenabhängigkeit der Adsorptionswärme. An Filmen mit einer Schichtdicke > 300 Å ist die Adsorptionswärme um ca. 1 kcal/mol niedriger als bei dünneren Filmen. Der qualitative Verlauf mit der Belegung wird durch die größere Schichtdicke nicht beeinflusst. Lediglich die Aufnahmekapazität wird stark vergrößert. Die geringe Schichtdickenabhängigkeit ist verständlich, da die relative Häufigkeit verschieden indizierter Flächen durch die größere Schichtdicke nicht verändert wird.

Eine Diskussion des Adsorptionswärmemeßverfahrens zeigt, daß die unterschiedlichen Ergebnisse anderer Autoren hauptsächlich durch schlechtere Vakuumbedingungen, wesentlich geringere Empfindlichkeiten und andere Zellenkonstruktionen bedingt sind.

Bei der Adsorptionswärmenbestimmung des Wasserstoffs bei 178°K wird ebenso wie bei 273°K ein Wiederanstieg

der Adsorptionswärme nach halbatomarer Belegung beobachtet. Daraus wird gefolgert, daß das Auftreten eines Maximums in der Adsorptionswärme mit der Beweglichkeit der Adsorptatome auf der Nickeloberfläche, die bei 150°K merklich einsetzt, zusammenhängt. Durch massenspektrometrische Analyse des beim Erwärmen wasserstoffbelegter Filme desorbierten Gases wird gezeigt, daß durch geringfügige Verunreinigungen Desorptionsmaxima auftreten, die zusätzliche Adsorptionszustände vortäuschen können. Es können nur drei Zustände, γ_1 , β_1 und β_2 , mit unterschiedlichen Aktivierungsenergien für die Desorption des Wasserstoffs gefunden werden. Der γ_1 -Zustand entspricht physisorbiertem Wasserstoff, während die β -Zustände solchen chemisorbiert enthalten. Jeder einzelne Adsorptionszustand herrscht in einem Bereich vor, in dem sich auch der elektrische Widerstand in charakteristischer Weise ändert.

Eine gleichzeitige Messung von Desorptionswärmen und Widerstandsänderungen bestätigt - was die Größe der Desorptionswärmen betrifft - frühere Ergebnisse. Eine früher vermutete "Aufweitung" des Nickelgitters durch Adsorption und Desorption konnte jedoch nach einer Verbesserung der Druckmeßtechnik nicht gefunden werden.

Zum Schluß wird eine eingehendere Deutung des Chemisorptionszustandes des Wasserstoffs am Nickel anhand eines von Grimley vorgeschlagenen Modells diskutiert, das eine fehlende bzw. vorhandene Mobilität und Wechselwirkungen in der Adsorptionsphase berücksichtigt. Die Untersuchung kommt zu dem Schluß, daß bei der monoatomaren Belegung ein einheitlicher Zustand β_1 vorliegt, der sich aus dem bis zur halbatomaren Belegung existierenden Zustand β_2 aufgebaut hat.

Dabei wird eine Erklärung für das Auftreten des Maximums in der Adsorptionswärme gegeben. Ferner wird eine Deutungsmöglichkeit für das Problem der höheren Adsorptionswärme und der niedrigeren Desorptionsaktivierungsenergie des β_1 -Zustandes gegenüber dem β_2 -Zu-

stand durch die Annahme eines vorgelagerten, schnellen Gleichgewichts vor den eigentlichen Desorptionsschritt angeboten.

Lebenslauf

24. Juli 1942: geboren als Sohn des Bauingenieurs August Fisch und seiner Ehefrau Clothilde, geb. Eikel
- 1949 - 1953: Besuch der Grundschule in Essen und Recklinghausen
- 1953 - 1962 Besuch des neusprachlichen Hittorf-Gymnasiums in Recklinghausen
- Februar 1962: Reifeprüfung
- April 1962: Immatrikulation an der Technischen Hochschule Hannover im Fach Chemie
- Juli 1964: Vordiplomprüfung
- April 1967: Diplom-Chemiker-Hauptexamen
- Mai - August: Diplomarbeit im Institut für Technische Chemie der Technischen Hochschule Hannover unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Schiemann
1967
- November 1967: Beginn der Arbeiten zu der vorliegenden Dissertation im Institut für Physikalische Chemie II der Universität Erlangen-Nürnberg unter Leitung von Herrn Prof. Dr. G. Wedler

